

U N I V E R S I T E R E N E D E S C A R T E S D E P A R I S

U N I T E D ' E N S E I G N E M E N T E T D E R E C H E R C H E S D E S S C I E N C E S

P H A R M A C E U T I Q U E S E T B I O L O G I Q U E S

A N N E E 1 9 7 1 - 1 9 7 2

S é r i e U . N ° 4 9 7

T H E S E

présentée

A L ' U N I T E D ' E N S E I G N E M E N T E T D E R E C H E R C H E
D E S S C I E N C E S P H A R M A C E U T I Q U E S E T B I O L O G I Q U E S
D E L ' U N I V E R S I T E R E N E D E S C A R T E S
D E P A R I S

P o u r l ' o b t e n t i o n d u t i t r e d e
D O C T E U R D E L ' U N I V E R S I T E
(M e n t i o n P h a r m a c i e)

par

Madame Claude OLIVES-DOMANGE

Titre de la thèse :

C O N T R I B U T I O N A L ' E T U D E D E S S Y S T E M E S F O R M E S E N T R E L ' I O D U R E
D ' A R G E N T E T L E S I O D U R E S D E G E R M A N I U M , D ' E T A I N O U D ' I N D I U M

Soutenus le 21 Décembre 1971

JURY :	M. P. MALANGEAU	:	Président
	M. J. FLAHAUT	}	Examineurs
	M. P. LARUELLE	}	

U N I V E R S I T E R E N E D E S C A R T E S D E P A R I S

U N I T E D ' E N S E I G N E M E N T E T D E R E C H E R C H E S D E S S C I E N C E S
P H A R M A C E U T I Q U E S E T B I O L O G I Q U E S

A N N E E 1 9 7 1 - 1 9 7 2

S é r i e U . N ° 4 9 7

T H E S E

présentée

A L ' U N I T E D ' E N S E I G N E M E N T E T D E R E C H E R C H E
D E S S C I E N C E S P H A R M A C E U T I Q U E S E T B I O L O G I Q U E S
D E L ' U N I V E R S I T E R E N E D E S C A R T E S
D E P A R I S

P o u r l ' o b t e n t i o n d u t i t r e d e
D O C T E U R D E L ' U N I V E R S I T E
(M e n t i o n P h a r m a c i e)

par

Madame Claude OLIVES-DOMANGE

Titre de la thèse :

C O N T R I B U T I O N A L ' E T U D E D E S S Y S T E M E S F O R M E S E N T R E L ' I O D U R E
D ' A R G E N T E T L E S I O D U R E S D E G E R M A N I U M , D ' E T A I N O U D ' I N D I U M

Soutenus le 21 Décembre 1971

JURY :	M. P. MALANGEAU	:	Président
	M. J. FLAHAUT	}	Examineurs
	M. P. LARUELLE	}	

UNIVERSITE DE PARIS
FACULTE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE
DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES ET BIOLOGIQUES

ANNEE 1971-1972
Série U. N° 477

THÈSE

présentée

à l'UNIVERSITE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE
DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES ET BIOLOGIQUES
DE L'UNIVERSITE PARIS DESCARTES
DE PARIS

pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
(Spécialité Pharmacie)



par

Monsieur Claude Olivier-Thomas

Titre de la thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SYSTEMES FORMES ENTRE L'ACIDE
CARBOXY ET LES FORMES DE BERNARDIN, B'ELIN DU D'INSTIT

Reçue le 22 Décembre 1972

Le 1er Janvier 1973
M. R. M. LAMAZON : Président
M. J. TILLOT : Examinateur
M. P. LAMAZON : Examinateur

Il est un homme d'une grande valeur morale et intellectuelle. Il a été un des premiers à se consacrer à l'étude de la physique et de la chimie. Ses travaux ont été très importants et ont contribué à l'avancement de la science.

Il a été un des premiers à se consacrer à l'étude de la physique et de la chimie. Ses travaux ont été très importants et ont contribué à l'avancement de la science.

A la mémoire de mes parents.

Il est un homme d'une grande valeur morale et intellectuelle. Il a été un des premiers à se consacrer à l'étude de la physique et de la chimie. Ses travaux ont été très importants et ont contribué à l'avancement de la science.

Il est un homme d'une grande valeur morale et intellectuelle. Il a été un des premiers à se consacrer à l'étude de la physique et de la chimie. Ses travaux ont été très importants et ont contribué à l'avancement de la science.

Il est un homme d'une grande valeur morale et intellectuelle. Il a été un des premiers à se consacrer à l'étude de la physique et de la chimie. Ses travaux ont été très importants et ont contribué à l'avancement de la science.

Nous remercions vivement Monsieur le Doyen MALANGEAU qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider notre jury de thèse. Nous le prions de bien vouloir trouver ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur LARUELLE a bien voulu se charger de juger notre travail. Nous tenons à lui exprimer toute notre reconnaissance.

Nous adressons nos plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur FLAHAUT qui nous a confié un sujet de recherche et nous a guidée dans notre travail.

Monsieur le Professeur RIVET nous a accueillie dans son équipe et apporté son aide et son concours. Nous lui adressons nos plus vifs remerciements.

Nous remercions également tous nos collègues des Laboratoires de Chimie Minérale et de Physique pour l'amitié et l'aide qu'ils nous ont accordée tout au long de notre travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Les recherches poursuivies dans le laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris sont essentiellement consacrées à l'étude de l'état solide et ont pour voies principales d'accès :

- la définition chimique des espèces cristallines ou non ;
- l'étude structurale par diffraction de rayons X ;
- l'établissement des diagrammes de phases par analyse thermique différentielle et rayons X à température variable ;
- la détermination des propriétés magnétiques ou électriques (conductivité, effet Hall, pouvoir thermo-électrique) lorsqu'elles sont évidemment susceptibles d'être étudiées.

Jusqu'ici les matériaux envisagés étaient exclusivement des chalcogénures - et spécialement les chalcogénures des éléments de transition ou des terres rares. Récemment, les sujets ont été diversifiés dans le but d'aborder des directions qui, tout en restant fondamentales, pourraient présenter, à long terme, des développements pratiques.

L'une de ces directions concerne les électrolytes solides, et le travail qui suit est l'exposé des essais préliminaires qui lui ont été consacrés.

CHAPITRE I

LES CONDUCTEURS IONIQUES

C'est en 1967, que la découverte de la conductibilité ionique exceptionnellement élevée du composé RbAg_4I_5 a été faite, simultanément par BRADLEY et collab. (1) et par OWENS et ARGUE (2). Il en a résulté un développement rapide des recherches consacrées à ce genre de composés. Il faut cependant noter que des phases à conductivité ionique relativement élevée avaient été caractérisées auparavant, dès 1914, par TUBANDT et collab. (3) sans que les raisons de leur comportement aient été comprises. C'est seulement en 1934 que STROCK (4) établissait que dans $\alpha\text{-AgI}$, autre "bon" conducteur ionique, les ions Ag^+ sont distribués de façon désordonnée sur un grand nombre de sites du réseau, alors que les anions conservent toujours leur disposition régulière. La même année, KATELAAR (5) découvrait un conducteur d'un type nouveau, $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$, dans lequel les 3 cations sont distribués au hasard sur des sites équivalents. Enfin, en 1961, un autre type de conducteur ionique apparaissait, avec Ag_3SI (HARDEL (6)).

Dans les conducteurs ioniques, le transport de courant résulte du déplacement des ions, raison pour laquelle on les appelle également "électrolytes solides" par référence aux électrolytes en solution.

En réalité, la plupart des composés ioniques présentent, à l'état solide, une conductibilité ionique, mais celle-ci est, dans la quasi totalité des cas, extrêmement faible, et ces composés sont des isolants. Cette conductibilité, qui résulte de la migration d'un ion à travers le cristal, est activée par la chaleur et augmente nettement avec la température. Par exemple, la

conductivité de NaCl est de $10^{-18} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 250°K, mais atteint $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ au voisinage de son point de fusion.

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux combinaisons ioniques qui présentent, au voisinage de la température ambiante, une conductivité ionique élevée ; celle de RbAg_4I_5 est, dans ces conditions, la plus élevée que l'on connaisse : à 250°K, elle atteint $10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dans ce cas, la conductivité ionique, contrairement à celle des composés tels que NaCl, dépend peu de la température. De plus, et à l'opposé des composés semi-conducteurs, elle est très peu sensible à l'influence des impuretés. Enfin, elle ne présente sensiblement pas de discontinuité au niveau de la fusion (ex : $\text{K Ag}_4\text{I}_5$, fig. 1).

Une conductivité ionique élevée ne peut se manifester que dans les structures où les cations Ag^+ sont répartis de façon désordonnée à l'intérieur d'un réseau rigide d'anions, souvent consolidé par la présence d'un volumineux cation possédant une position bien définie, tel le rubidium dans RbAg_4I_5 . En raison même de la répartition désordonnée de l'argent, l'étude de la structure cristalline de ces composés est difficile. Il en résulte que les deux études structurales faites sur RbAg_4I_5 , bien qu'étant en accord sur les grandes lignes, diffèrent dans le détail de la répartition statistique des ions Ag^+ . Nous décrirons ces deux études car elles illustrent bien les caractères fondamentaux des corps de ce groupe. RbAg_4I_5 est cubique - P4_13 ou P4_33 - La maille contient quatre formules, soit 20 anions iode, 16 cations Ag^+ et 4 cations Rb^+ .

D'après GELLER (7), les ions Ag^+ se distribuent de façon désordonnée sur 72 interstices du réseau des anions, comprenant 56 interstices tétraédriques et 16 en forme de bipyramides trigonales. Ces ions pourraient également occuper des positions intermédiaires, "en selle", entre 2 sites voisins, mais l'auteur ne retient pas cette possibilité dans ces calculs. Les ions Ag^+ se répartissent sur ces 72 sites interstitiels de façon parfaitement désordonnée, avec donc le même facteur d'occupation quel que soit le site (de $\frac{16}{72}$ soit 0,222 Ag^+ en moyenne par site).

D'après BRADLEY et GREEN (6), les ions Ag^+ ne se répartissent que sur les 56 interstices tétraédriques. De plus, leur répartition n'est pas la même suivant le site tétraédrique considéré. En effet, les 56 sites tétraédriques ne sont pas équivalents et se divisent en 3 groupes. Le premier groupe comprend 24 sites équivalents par raison de symétrie, le second groupe également 24 sites, le 3^{ème} groupe, seulement 8. Il y a en moyenne 0,39 ion Ag^+ par site du 1^{er} groupe, 0,23 ion Ag^+ par site du 2^{ème} groupe, et 0,11 par site du 3^{ème} groupe. Dans l'hypothèse d'une occupation uniforme de ces sites, il y aurait en moyenne $\frac{16}{56} = 0,286$ ion Ag^+ par site.

De façon générale, tout composé possédant à la température ordinaire une phase désordonnée, présente, à plus basse température, une ou plusieurs transformations conduisant à l'apparition d'un ordre partiel ou total. Par exemple, dans le cas de RbAg_4I_5 , on observe, à la température ordinaire, une variété désordonnée, et l'apparition, par abaissement de la température à 209°K, d'une variété II et, à 122°K d'une variété III. Seule la structure de la variété I désordonnée est connue. La structure de la variété III correspond certainement à un ordre total des cations. Son diagramme de rayons X est cependant très comparable à celui de la variété I et sa structure résulte certainement d'une distorsion du réseau de cette dernière, conduisant à une symétrie plus basse.

La nature de la variété II est encore mal connue. Il semble que la transition I $\rightarrow$ II corresponde à un ordre supérieur à 1 mais non à une transformation ordre-désordre, car la conductivité électrique ne varie qu'insensiblement à son niveau. La chaleur spécifique y croît remarquablement, avant de décroître plus lentement. Ce pic est probablement dû à plusieurs phénomènes se produisant simultanément. Dans la forme II, une distorsion du réseau de l'iode est mise en évidence par un élargissement des raies de diffraction X et l'observation de la biréfringence dans un cristal refroidi au-dessous de la transformation (GELLER (7)). De plus, les constantes élastiques du réseau subissent aisément des variations non homogènes.

On imagine aisément que l'entropie des phases désordonnées comporte une contribution configurationnelle non négligeable et possède donc une valeur relativement élevée. De plus, du fait que les cations Ag^+ se répartissent sur plusieurs groupes distincts de sites possédant évidemment des énergies de sites différentes, l'occupation relative de ces sites dépendra de la température. Par ailleurs, les interactions entre cations de sites voisins conduisent à un ordre à courte distance qui disparaît quand la température augmente. Des changements se produisent donc à la fois dans l'occupation des sites et dans l'ordre à courte distance. Chacun d'eux contribue à augmenter la valeur de la chaleur spécifique, et c'est la raison pour laquelle de nombreuses phases à cations désordonnés possèdent des chaleurs exceptionnellement élevées (JOHNSTON, WIEDERSICH et LINDBERG (9)).

La courbe de variation de la chaleur spécifique de RbAg_4I_5 (9)(fig. 2) montre bien :

- la valeur remarquablement élevée de la chaleur spécifique dès la température de 50°K, attribuée à l'apparition d'un désordre croissant dans la répartition des ions Ag^+ lorsque la température croît (bien que la forme I soit considérée comme étant essentiellement ordonnée, une fraction de désordre peut se manifester dans l'occupation des sites de l'argent).

- la première transition de phase à 122°K, accompagnée de phénomènes thermiques insignifiants.

- la seconde transition, à 209°K, qui possède l'allure caractéristique des transformations " λ " (transitions de second ordre qui se produisent dans des phases solides pures et ne se rattachent ni à des phénomènes magnétiques ni à des phénomènes de supraconductivité, mais seulement à des changements dans l'état d'oscillation ou de rotation de groupements chimiques, et provoquent une variation de la chaleur spécifique en fonction de la température en forme de la lettre "lambda").

- la décroissance de la chaleur spécifique au-dessus de cette transition (entre 209°K et 310°K). Il s'agit d'un phénomène

tout à fait anormal, puisque, théoriquement, la chaleur spécifique croît toujours lorsque la température augmente. Les autres corps connus ayant ce type de comportement sont Ag_2S (de 460°K à 610°K) et Cu_2S (de 390°K à 715°K). Ce phénomène est attribué à la présence d'une "chaleur spécifique d'excès" provenant de la localisation d'ions Ag^+ sur des sites de niveau d'énergie relativement élevé, localisation qui s'effectue, lorsque la température croît, à une certaine vitesse dans une zone déterminée de température, puis se ralentit à une température plus haute lorsque les sites sont en grande partie occupés, créant ainsi un maximum suivi de décroissance de la chaleur spécifique correspondante.

La cause principale d'une conductivité ionique élevée réside dans la forte proportion de sites inoccupés dans le réseau : un cation donné trouve en effet autour de lui de nombreux sites vides possédant approximativement la même énergie que celle de son site, et qui peuvent facilement l'accueillir. C'est donc par un mécanisme de pure diffusion que la conductivité électrique se produit. En effet, des mesures de diffusion d'argent marqué (110 Ag) dans RbAg_4I_5 (BENTLE (10)) ont montré une faible énergie d'activation de diffusion et un coefficient de diffusion relativement élevé.

Dans le cas de RbAg_4I_5 (et d'autres conducteurs ioniques tels que αAgI , $\alpha\text{Ag}_2\text{S}$, $\alpha\text{Ag}_2\text{Se}$, $\alpha\text{Ag}_3\text{SI}$, qui possèdent des conductivités et des énergies d'activation du mouvement des ions comparables), le passage d'un ion Ag^+ d'un site tétraédrique au site tétraédrique voisin se fait par l'intermédiaire de la face commune à ces 2 tétraèdres. Or, il existe au niveau de cette face un étranglement de 0,28 Å de diamètre. Ceci impose au passage du cation Ag^+ une contrainte déterminant l'énergie d'activation de mouvement. Puisque l'origine de cette énergie est purement configurationnelle, on comprend qu'elle soit sensiblement la même (0,2 ev) pour toutes les structures à sites tétraédriques contigus (telles que celles de $\alpha\text{-AgI}$, $\alpha\text{Ag}_3\text{SI}$ et RbAg_4I_5), mais

qu'elle diffère lorsque les sites changent de nature, ou sont réunis différemment les uns aux autres (par exemple dans α Ag_2HgI_4 et α Ag_2Te les ions Ag^+ sont normalement dans des sites octaédriques qui ne sont pas contigus, et la diffusion de l'un à l'autre se fait en passant par un site tétraédrique intermédiaire (WIEDERSICH et GELLER (11))).

VUE D'ENSEMBLE DES DERIVES TERNAIRES CONTENANT Ag ET I.

Les meilleurs conducteurs ioniques, c'est-à-dire ceux qui possèdent, au voisinage de la température ambiante, la conductivité électrique la plus importante, sont, dans l'ordre décroissant RbAg_4I_5 , Ag_3SI , α - Ag_2HgI_4 et α - AgI . Mais RbAg_4I_5 et Ag_3SI présentent cette propriété dans un grand intervalle de température, et sont, en outre, caractérisés par la variation la plus faible de la conductivité électrique en fonction de la température (fig. 1).

Il est à remarquer que ces conducteurs ioniques sont essentiellement des iodures ternaires, à 2 cations ou 2 anions.

Composés ternaires à deux anions : $\text{Ag}_x \text{I}_y \text{Y}_z$.

- Ag_3SI a été découvert par REUTER et HARDEL en 1961 (6). Dans le diagramme de phases du système $\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgI}$ (13) existent deux autres phases intermédiaires, Ag_5SI_3 et $\text{Ag}_7\text{S}_3\text{I}$ mais elles sont instables à la température ordinaire. Ag_3SI est dimorphe - β - Ag_3SI est stable à basse température jusqu'à 235°C , et α - Ag_3SI est stable au-dessus de cette température.

La forme β , cubique, a une structure antipérovskite (12), tandis que la forme α possède une structure très voisine de celle de α - AgI (12). Les anions S et I occupent dans la première forme des positions bien définies du réseau (celles du calcium et du titane de la pérovskite CaTiO_3) et sont, dans la seconde forme,

distribués au hasard sur le réseau cubique centré de l'iode de α -AgI. Dans les deux cas, les ions Ag^+ occupent au hasard les interstices du réseau des anions en se localisant probablement, de préférence, sur les sites tétraédriques (au nombre de 24 dans chacune des structures). (fig. 3).

- Ag_3SBr possède jusqu'à 430°C la structure antipérovskite (12). Ses propriétés de conducteur ionique sont nettement inférieures à celles de Ag_3SI , et il en est de même des autres dérivés à 2 anions présents dans les systèmes formés entre AgI et les chalcogénures d'argent (15).

Composés ternaires à deux cations : $\text{Ag}_x \text{M}_y \text{I}_z$.

Avec les métaux monovalents :

Les dérivés ternaires formés entre AgI et les iodures des métaux monovalents du groupe IA, de l'ammonium et du thallium, ont été identifiés par BRADLEY et GREENE (1, 8, 16), au cours de l'établissement des diagrammes de phases AgI - MI.

Nous décrirons succinctement les principales caractéristiques des phases isolées, en utilisant les abréviations suivantes :

- { d = décomposition (en 2 phases solides).
- { d.p. = décomposition péritectique.
- { f.c. = fusion congruente.
- { dism. = dismutation.
- { cond. = conductivité électrique.

$\text{K Ag}_4\text{I}_5$: d.p. 253°C , dism. 38°C en K_2AgI_3 et AgI (16) - forte cond. 38°C : $0,067 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (16), cubique isotype de RbAg_4I_5 (8).

K_2AgI_3 : d. 130°C en KAg_4I_5 et KI, faible cond. (16).

RbAg_4I_5 : d.p. 228°C (1) (voir propriétés pages 2 à 5).

Rb_2AgI_3 : d.p. 298°C , faible cond. (1).

CsAg_2I_3 : d.p. 210°C , faible cond. (1).

Cs_2AgI_3 : d.p. 253°C , faible cond. (1).

TlAgI_2 : d.p. 227°C (17), structure quadratique (voir page 46).

Tl_2AgI_3 : f.c. 331°C (17), structure rhomboédrique (voir p. 46).

$\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$: d.p. 234°C (1), dism. 25°C en AgI et $(\text{NH}_4)_2\text{AgI}_5$ (1), cubique isotype de RbAg_4I_5 (8), cond. élevée (1).

$(\text{NH}_4)_2\text{AgI}_3$: d.p. 270°C , faible cond.

Le système $\text{AgI} - \text{CuI}$ (30) fait apparaître des domaines d'homogénéité plus ou moins étendus, séparés par des lacunes de miscibilité. Il n'y a pas de combinaison intermédiaire.

• Avec les métaux divalents :

Nous n'avons trouvé aucune information relative aux systèmes formés entre AgI et les iodures alcalino-terreux. Il est probable qu'aucune combinaison intermédiaire n'existe.

Le système $\text{AgI} - \text{CdI}_2$, étudié par OTSUBO et collab. (19), présente la combinaison intermédiaire Ag_2CdI_4 , cubique à la température ordinaire ($a = 12,70 \text{ \AA}$; $Z = 8$) et se décomposant à 145°C en CdI_2 et AgI . Une seconde variété de ce composé, hexagonale ($a = 4,49 \text{ \AA}$; $c = 7,35 \text{ \AA}$; $Z = \frac{1}{2}$) est obtenue impure au cours des refroidissements, et ses conditions de stabilité sont mal connues.

Le système $\text{AgI} - \text{HgI}_2$ (OTSUBO et collab. (19)), contient les 2 combinaisons Ag_2HgI_4 et AgHgI_3 . Dès 1934, KATELAAR avait montré que Ag_2HgI_4 présente à 52°C une transformation ordre-désordre, au cours de laquelle la variété β , jaune, stable à basse température, se transforme en la variété α , rouge. Bien que l'étude cristallographique de ces 2 variétés ait été reprise plusieurs fois (KATELAAR (5), FREVEL et NORTH (20), OLSEN et HARRIS (21), SUCHOW et KECK (22), HOSHINO (23), HAHN, FRANK et KLINGER (24)), des divergences assez importantes existent entre les structures proposées. D'après KATELAAR, les 2 variétés possèdent un même réseau cubique à faces centrées d'ions iode, dont

certaines des interstices tétraédriques sont occupés par les ions argent et mercure. Dans la forme β (figure 4), la répartition des cations se fait d'une manière ordonnée et obéit à une symétrie quadratique (bien que la maille garde les dimensions d'un cube) ; les ions mercure sont situés aux sommets du pseudo-cube, et les ions argent au milieu des faces latérales. Les ions iode occupent les positions $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$ et $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$ à l'intérieur de la maille.

Lorsque la température croît, il devient possible aux ions Hg^{2+} et Ag^+ d'échanger leurs sites, et aussi d'occuper les 2 sites situés au milieu des faces supérieures et inférieures de la maille quadratique. En fait, au-dessus de 52°C , les ions se répartissent de façon parfaitement désordonnée sur un réseau cubique à faces centrées constitué par l'ensemble des sites précédents, et la nouvelle structure résulte donc de l'interpénétration d'un réseau cubique à faces centrées d'anions et d'un réseau identique de cations, réunissant ainsi par maille $2 \text{Ag}^+ + \text{Hg}^{2+} + \square$. Ces deux réseaux ont relativement l'un à l'autre la disposition de la blende.

Pour HAHN, FRANK et KLINGER, la variété β possède une maille quadratique deux fois plus haute que la précédente, qui contient donc 2 masses formulaires. Mais l'environnement des différents atomes reste sensiblement le même que dans la structure décrite par KATELAAR.

Les conductibilités électriques (25)(26), les propriétés magnétiques (27), les chaleurs spécifiques (25) et les couleurs (27) ont fait l'objet d'études approfondies. Nous avons vu précédemment que la variété α de ce composé est un "bon" conducteur ionique.

. Avec les métaux trivalents :

Il n'existe aucune publication concernant les terres rares ou l'aluminium. Par contre, les diagrammes $\text{AgI} - \text{GaI}_3$ (28) et $\text{AgI} - \text{InI}_3$ (29) ont été décrits. Seul, le premier contient un

composé défini, AgGaI_4 , présentant une décomposition péritectique à 250°C . Nous reviendrons sur le second page 49.

Nous n'avons trouvé aucune étude concernant d'autres éléments métalliques.

CHAPITRE II

BUT DE CE TRAVAIL.

L'étude précédente nous a montré que d'excellents conducteurs ioniques ont été découverts parmi les iodures ternaires contenant 2 cations. On peut a priori classer les composés susceptibles de présenter une bonne conductivité ionique en trois groupes.

- Les composés ternaires dans lesquels un gros cation, fortement électropositif, peu mobile, consolide le squelette des ions iode, et donne aux ions Ag^+ une plus grande facilité de migration, ex. : RbAg_4I_5 . Les métaux M appartiennent alors nécessairement aux éléments lourds des groupes I_A et II_A . Il semble que, dans ce domaine, les recherches aient été poussées relativement loin.
- Les composés ternaires dans lesquels les 2 cations peuvent présenter, l'un et l'autre, une certaine mobilité, et peuvent occuper simultanément, de façon désordonnée les mêmes sites. Ces cations ne peuvent être pris que dans les groupes I_B (Cu, Au) II_B (Hg) au voisinage immédiat de l'argent, ex. : $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$.
- Les composés ternaires dans lesquels l'un des cations forme, avec l'iode, un réseau plus covalent qui devrait assurer la réalisation d'une charpente stable pouvant servir d'hôte aux ions Argent. Ce serait le cas du composé AgGaI_4 , qui est cependant un mauvais conducteur ionique.

Nous nous sommes dirigée dans cette dernière voie et avons étudié les systèmes formés entre l'iodure d'argent et les iodures de certains des éléments des groupes III_A et IV_A, qui n'avaient pas été envisagés dans les travaux précédents : Ge, Sn et In.

Notre travail a pour but de construire les diagrammes de phases et d'identifier cristallographiquement les espèces éventuellement présentes dans ces systèmes. L'étude des propriétés électriques de ces espèces sera ensuite effectuée dans un autre service du laboratoire.

Le plan adopté est le suivant :

Chapitre IV :

Ternaire Ag-Sn-I :

- diagramme AgI-SnI₄.
- diagramme AgI-SnI₂ : isolement des espèces :
AgSn₃I₇ et Ag₂SnI₄.

Chapitre V :

Ternaire Ag-Ge-I :

- diagramme AgI-GeI₄.
- diagramme AgI-GeI₂ : isolement de l'espèce :
Ag₂GeI₄ - étude cristallographique.

Chapitre VI :

Ternaire Ag-In-I.

- diagramme AgI-InI₃. Ce diagramme avait déjà été étudié (29) mais nous y avons mis en évidence le composé AgInI₄ qui avait échappé aux premières recherches.
- diagramme AgI-InI : isolement des espèces :
AgInI₂ et AgIn₂I₃. Etude cristallographique.

Nous décrirons auparavant dans le chapitre III les techniques de préparations et d'études.

CHAPITRE III

CONDITIONS DE PREPARATION ET D'ETUDE DES ECHANTILLONS

ET PRINCIPALES PROPRIETES DE AgI.

Préparation de l'ampoule.-

Tous nos matériaux ont été préparés par union directe des éléments en ampoule scellée.

Etant donné, d'une part, la grande volatilité de l'iode à température ordinaire et a fortiori quand on élève la température, et d'autre part, son pouvoir de fixation de l'eau atmosphérique non négligeable, il a été nécessaire de préparer les composés contenant de l'iode en utilisant la méthode suivante :

Pour éviter que l'iode se volatilise lors de la réalisation de l'ampoule scellée, nous avons scellé des tubes assez longs à quelques centimètres de l'iode, en maintenant la partie du tube contenant Ag-M-I dans un bain d'air ou d'azote liquide. Ainsi, au moment où l'on scelle le tube, tout l'iode introduit dans le tube y reste. D'autre part, pour éviter qu'au moment où l'on plonge l'extrémité du tube dans le bain d'air liquide, la vapeur d'eau contenue à l'intérieur des canalisations et dans l'atmosphère du tube ne vienne se condenser dans cette partie froide, on met entre la pompe à vide et le tube contenant la préparation un piège maintenu également dans l'air ou l'azote liquide.

Ainsi, il n'y aura ni perte d'iode, ni fixation d'eau au moment de la mise sous vide du mélange et du scellement de l'ampoule (Fig. 5).

En conclusion, nous procédons dans l'ordre qui suit :

- Introduction des métaux argent et M (Ge-Sn ou In) dans un tube de silice, fermé à une extrémité, de 5 mm de diamètre extérieur et de longueur au moins égale à 10 cm.
- Réalisation d'un rétrécissement, à environ 3 cm de l'extrémité fermée du tube, par chauffage au chalumeau ; ce rétrécissement est destiné à préparer ultérieurement l'ampoule destinée à l'ATD.
- Introduction de l'iode.
- Adaptation du tube à l'appareil.
- Mise en action de la pompe à vide.
- Refroidissement du piège à humidité (1) en le plongeant dans un dewar contenant de l'air ou de l'azote liquide.
- Refroidissement de l'extrémité du tube contenant Ag-M et I en remplissant le récipient (2) d'air ou d'azote liquide.
- Scellement du tube à 1 ou 2 cm du récipient (2). (fig. 6).

Chauffage de l'ampoule.-

On effectue alors le chauffage de l'ampoule scellée dans un four à résistance de nichrome, aux températures convenant à chaque mélange, et pendant une durée qui peut aller de 24 heures à une semaine. Lorsque la température de chauffage est supérieure à la température de fusion du produit préparé, le four est incliné de 20° environ par rapport à l'horizontale, afin que la masse fondue se rassemble en un culot unique à l'une des extrémités de l'ampoule.

Le chauffage peut être terminé soit en laissant le four revenir progressivement à la température ambiante, soit en plongeant brusquement l'ampoule dans un mélange de glace et d'eau. Le premier type de refroidissement est utilisable lorsque des transformations de phases n'existent pas à l'état solide ; le refroidissement lent présente l'avantage de conduire à des produits souvent mieux cristallisés.

Nous avons recours à la trempe de l'ampoule pour isoler les espèces chimiques stables à la température du chauffage, et instables à plus basse température. Pour réaliser un refroidissement suffisamment rapide, nous employons un four à axe vertical, au centre duquel l'ampoule est suspendue à l'aide d'un fil fin de nichrome. Sous le four se trouve une petite cuve à eau. En coupant le fil, l'ampoule tombe rapidement dans l'eau. Un second dispositif de trempe, réalisé par LEGENDRE (51), a été utilisé pour mettre en évidence des démixtions liquide-liquide. En effet, dans le dispositif précédent, l'ampoule est fortement agitée lors de sa chute et la démixtion peut ne plus être décelable par la simple observation du culot refroidi. Aussi, dans le second dispositif, l'échantillon est fixe, et c'est l'ensemble four et cuve à eau qui se déplace rapidement le long d'un axe vertical.

Examen cristallographique.-

Tous les échantillons ont été examinés par diffraction de rayons X. Trois dispositifs ont été utilisés au cours de ce travail.

Dans la méthode de Debye et Scherrer, l'échantillon se présente sous la forme d'un bâtonnet d'environ 5 mm de haut et de $1/10^e$ de mm de diamètre. Ce bâtonnet est confectionné en enroulant un fil de pyrex d'une fine couche de graisse, et en roulant ce fil ainsi traité dans le produit soigneusement pulvérisé au mortier d'agate.

Afin de donner une description plus précise des positions des réflexions, et surtout de leurs intensités, nous avons effectué des diffractogrammes des composés définis isolés dans notre travail. Dans ce cas, l'échantillon se présente sous la forme d'une plaquette de 2 cm de long et 1 cm de haut environ, réalisé en saupoudrant une petite lame plane de verre préalablement enduite d'une fine couche de graisse, avec la substance également parfaitement pulvérisée.

Dans le cas du système AgI-InI_3 , la très grande hygroscopicité de InI_3 conduit à effectuer toutes les manipulations en atmosphère sèche. L'examen cristallographique ne peut alors être réalisé par les procédés précédents, car l'échantillon reste, parfois plusieurs heures, à l'air. C'est pourquoi, nous avons utilisé une chambre de diffraction à atmosphère inerte. Toutes les manipulations (ouverture de l'ampoule, pulvérisation du produit, réalisation de la plaque, montage de la chambre de diffraction) sont alors réalisées en boîte à gants, en atmosphère sèche d'azote. Une fois montée, la chambre de diffraction est sortie de la boîte et adaptée sur la platine du goniomètre.

Dans tous les cas, nous nous sommes servi du rayonnement $K\alpha$ de l'anticathode de cuivre. Les positions des raies des clichés de Debye et Scherrer sont lues à la loupe, à l'aide d'une règle de verre graduée de $1/5^{\text{e}}$ de mm.

Les positions des pics des diffractogrammes sont évaluées à partir de la graduation en angle θ de Bragg enregistrée simultanément. L'intensité des réflexions est en relation directe avec la surface des pics. Cette surface est déterminée en multipliant la hauteur des pics par leur largeur à mi-hauteur.

Les intensités sont données relativement à la raie la plus intense du diffractogramme, à laquelle on affecte arbitrairement l'intensité 100.

Analyse thermique différentielle.-

L'appareillage employé est composé d'un four et d'un programmeur NETZSH associés à un amplificateur LEEDS et NORTHROP, suivi d'un enregistreur MECI $X_1 X_2$. La figure 7 donne le schéma de la tête de mesure. Les thermocouples utilisés sont en platine-platine rhodié à 10 pour cent.

Nous avons choisi comme référence de température les points de fusion de l'argent (961°C), de l'étain (232°C) et de la phénacétine (135°C).

La vitesse de montée en température est généralement de $5^{\circ} \text{ min}^{-1}$ sauf pour certaines manipulations où l'on cherche à différencier des accidents thermiques très proches l'un de l'autre, où nous opérons à la vitesse de $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$.

Pour être étudiées à l'aide de cet appareil, les produits doivent être contenus dans des ampoules de silice de 5 mm de diamètre et de 35 à 40 mm de longueur, scellées sous vide, et pouvant recevoir environ 500 mg de produit. Une ampoule de silice contenant de l'alumine deshydratée est utilisée comme témoin. Ces ampoules sont directement mises au contact des soudures des thermocouples (fig. 7).

En réalité, afin d'éviter les pertes de constituants, les produits destinés à l'ATD sont préparés directement dans l'ampoule servant à cet examen. Mais l'obligation de maintenir lors du scellement, le culot de l'ampoule dans un bain d'air liquide, nous conduit à la réalisation d'ampoules plus longues (60 à 70 mm), que nous raccourcissons donc après la synthèse, lorsque toute la masse est rassemblée en un culot à l'extrémité de l'ampoule. Ce raccourcissement est effectuée au niveau du rétrécissement réalisé précédemment, sans avoir à ouvrir l'ampoule et sans supprimer le vide.

Après l'ATD, tous les échantillons sont examinés par diffraction de rayons X, et leurs constituants identifiés.

La température à laquelle se produit un phénomène thermique est celle du début de l'accident enregistré. Nous admettons que cette température est correctement représentée par le point d'intersection de la tangente à la ligne de base et de la tangente à la première branche du pic d'ATD. Les accidents observés au cours du refroidissement présentent très fréquemment un retard, qui se manifeste par le démarrage brutal du phénomène thermique et par un pic extrêmement aigu présentant une première branche presque perpendiculaire à la ligne de base. Ce retard est aléatoire, et varie, pour un même échantillon, d'un essai

à l'autre. En conséquence, nous ne tiendrons compte, dans ce qui suit, que des phénomènes thermiques enregistrés au cours de la montée en température. Cependant, la traversée des lignes de liquidus n'est généralement observée, lorsque l'analyse thermique s'effectue en température croissante, qu'au voisinage immédiat des maximums caractéristiques des congruences. Lorsqu'on s'écarte des composés congruents, les traversées des liquidus ne se manifestent plus, en ATD, qu'au cours du refroidissement, avec, évidemment, un certain retard. Dans ce cas, pour l'établissement des courbes de liquidus, nous ne tiendrons donc compte que des pics observés lorsque la température décroît. Parfois même, en se rapprochant des eutectiques, il devient impossible d'enregistrer le liquidus.

La composition des eutectiques et des décompositions péritectiques est, chaque fois que cela est possible, déterminée par la construction de la courbe de Tammann.

Lorsqu'on utilise des quantités constantes d'échantillons l'ampleur du phénomène thermique correspondant à l'invariant est maximale au niveau de la composition de cet invariant. Nous déterminons la grandeur de ce phénomène en mesurant la surface du pic correspondant : nous le décalquons et le pesons. Cette détermination est assez imprécise, principalement parce que le contact entre l'ampoule et le couple n'est pas réalisé de façon symétrique, qu'une fraction seulement du flux thermique issu de l'ampoule atteint le couple, et que cette fraction est variable d'un essai à l'autre.

Diffraction de rayons X à température élevée.-

Dans le but de préciser les informations obtenues par ATD, nous avons effectué plusieurs diffractogrammes à l'aide de la chambre GUINIER-LENNE¹. Cette chambre permet de réaliser des diagrammes de rayons X à température continuellement croissante, pendant que le film photographique se déplace linéairement en fonction du temps (et donc de la température). Un

changement de phase se manifeste évidemment par un changement du diagramme de diffraction. On peut ainsi mettre en évidence les températures de transformation (avec cependant moins de précision que par ATD) mais surtout, identifier les phases présentes à température élevée. Ceci est particulièrement utile lorsque les phases qui apparaissent à haute température ne peuvent être trempées. De telles phases peuvent exister dans les systèmes à base d'argent, puisque cet élément possède une mobilité élevée dans son réseau, et qu'en conséquence les changements de phases doivent toujours s'effectuer sans retard, quelle que soit l'allure de la courbe de refroidissement.

La chambre de GUINIER-LENNE¹ (fig. 8) utilise le montage de GUINIER-SEEMANN-BOLLIN. Le faisceau de rayons X provenant du générateur traverse d'abord un monochromateur à lame de quartz courbe B, qui ne laisse passer que le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$. La courbure de la lame a pour effet de rendre convergent le faisceau de rayons X. Ce faisceau traverse la préparation à étudier, disposée en très faible épaisseur sur une grille de platine C. Les phénomènes de diffraction qui se produisent entraînent l'apparition de faisceaux diffractés qui vont converger sur le film photographique D. Autour de la grille de platine se trouve un dispositif de chauffage à résistance d'alliage de platine, permettant d'atteindre 1200°C . L'enceinte contenant la grille de platine et le four, est étanche, et on peut y faire le vide ou y faire circuler un gaz inerte tel que l'argon, que nous avons utilisé. Dans nos expériences, le film se déplace de 0,5 mm par heure tandis que la température s'élève suivant les cas de 3,5 à 5°C par heure. Une expérience explorant le domaine de température compris entre l'ambiante et 300°C dure donc de trois à quatre jours.

Nous préparons l'échantillon selon la méthode suivante : les produits que nous avons étudiés étant constitués d'éléments lourds, qui absorbent fortement les rayons X, nous avons été amenée à disposer une couche très mince de produit sur la grille

de platine pour que le faisceau transmis conserve une intensité suffisante. Dans ce but, nous recueillons une suspension du produit finement divisé dans un liquide assez volatil convenable (le plus souvent le white spirit qui n'altère ni ne solubilise les composés étudiés). Nous laissons déposer cette suspension. Après avoir laissé évaporer presque totalement le liquide, nous déposons sur la grille de platine, une très fine couche du composé à étudier à l'aide d'un pinceau très fin.

Etude analytique.-

Lorsqu'une synthèse est réalisée en ampoule scellée à partir des éléments, il est généralement inutile d'effectuer une analyse, si l'on peut affirmer que les proportions relatives des constituants ne sont pas modifiées du fait des manipulations successives. Dans notre cas, les métaux ne sont pas volatils, et sont portés à des températures où il n'existe aucun risque d'altération ou de perte. Nous n'avons pas envisagé leur dosage. En revanche, l'iode est très volatil, et il est nécessaire de vérifier que son pourcentage n'a pas varié au cours de la synthèse du produit.

- Principe du dosage de l'iode -

La prise d'essai est introduite dans une solution d'acide sulfurique additionnée d'un excès d'une solution de sulfate ferrique et d'ammonium (alun). On chauffe à l'ébullition. L'acide sulfurique attaque les iodures et libère l'acide iodhydrique, qui est oxydé par le sel ferrique avec mise en liberté d'iode :



L'iode est entraîné par la vapeur d'eau et recueilli dans l'iodure de potassium où il est titré par le thiosulfate de sodium.

- Appareillage -

Un ballon de 100 ml, muni d'un tube de dégagement latéral est suivi d'un petit réfrigérant descendant, qui débouche dans un erlenmeyer de 100 ml. L'appareil doit être construit de telle façon que les vapeurs d'iode ne soient pas en contact avec des joints ou des bouchons de caoutchouc.

- Technique -

On introduit dans le ballon une prise d'essai exactement pesée d'iodure, correspondant à une quantité d'iode voisine de 120 mg. On ajoute 20 ml d'acide sulfurique M (ou à 10 p. cent) et 10 ml d'une solution de sulfate ferrique et d'ammonium (alun de fer et d'ammonium) à 10 p. cent. Par ailleurs, on verse 20 ml de solution d'iodure de potassium à 10 p. cent dans l'erlenmeyer. On monte l'appareil en veillant à ce que le tube de sortie du réfrigérant débouche au-dessus du liquide, dans l'erlenmeyer. On porte le ballon à l'ébullition. La solution se colore rapidement en rouge, puis les vapeurs deviennent également rouges. On arrête le chauffage lorsque la prise d'essai est entièrement solubilisée et que les vapeurs cessent d'être colorées. On complète le contenu de l'erlenmeyer à 50 ml environ avec de l'eau, et on titre la solution iodo-iodurée avec une solution titrée de thiosulfate N/10, en ajoutant 1 ml d'empois d'amidon un peu avant la fin du dosage.

1 ml de thiosulfate N/10 correspond à 12,69 mg d'iode.

Principales propriétés de AgI

Nous présenterons ici une rapide mise au point des propriétés structurales et thermiques du composé sur lequel repose essentiellement cette étude. Nous y joindrons l'étude de la température du changement de phase que nous avons été amenée à faire.

- Propriétés structurales -

Tous les systèmes étudiés dans ce travail font intervenir AgI, et nous nous proposons de donner dès maintenant quelques précisions sur ce composé.

L'iodure d'argent existe, à la température ordinaire, sous deux formes cristallines : cubique de type blende (B_3)* avec $a = 6,473 \text{ \AA}$, et hexagonale de type wurtzite (B_4) avec $a = 4,580 \text{ \AA}$ et $c = 7,494 \text{ \AA}$. Cette dernière forme est celle du minéral iodargyrite. Les deux variétés ont la même masse spécifique $d = 5,683 \text{ g.cm}^{-3}$.

Les conditions de formation de ces deux formes sont extrêmement voisines l'une de l'autre, et nous n'avons obtenu par union directe d'iode et d'argent en ampoule scellée que des mélanges en proportions variables de ces deux formes. C'est également ce qui se produit lorsqu'on opère par voie humide, en précipitant un sel d'argent soluble par un iodure alcalin. Des recherches ont montré très récemment l'influence de la

* En Note : Les symboles B_3 , B_4 et B_{21} utilisés ici sont ceux du "Strukturbericht". La lettre B caractérise les composés binaires, et le nombre qui la suit est le numéro d'ordre de la classification structurale allemande (B_1 = type NaCl, B_2 = type CsCl, B_3 = type blende, etc ...).

nature et de la concentration des ions présents dans la solution, du pH et de la vitesse de précipitation, sur les proportions relatives des deux phases précipitées (35). L'abaissement de la température provoque le passage à la variété wurtzite, qui existerait seule au voisinage de l'air liquide.

NATARAJAN et RAO (36) obtiennent la variété wurtzite pure en dissolvant AgI précipité dans un excès de solution d'iodure de potassium et en précipitant à nouveau AgI par addition d'eau goutte à goutte avec agitation constante. Les mêmes auteurs préparent la forme blende pure à partir de la précédente, en la chauffant à 100°C puis en la pulvérisant au mortier pendant que sa température revient lentement à l'ambiante. La forme wurtzite est jaune brillant, la forme blende orangé. La transition blende wurtzite se produit sans dégagement de chaleur (SCHNEER et WHITING (38), NATARAJAN et RAO (36), et n'est pas accompagnée d'une variation appréciable du volume molaire.

Une troisième variété, désignée par B₂₁, (MAJUMDAR et ROY (39), SCHNEER et WHITING (38), NATARAJAN et RAO (36)) est obtenue par chauffage des variétés précédentes, la température de transformation étant voisine de 145°C. Elle possède une structure cubique avec $a = 5,034 \text{ \AA}$. Le réseau des anions iode est cubique centré. Les cations argent sont distribués de façon désordonnée dans les interstices du réseau précédent (STROCK (41), HOSHINO (42)).

Une quatrième variété de AgI, R₂₁, a été récemment décrite (DAVIS et PETERSEN (40)). Elle est obtenue par condensation de la phase vapeur. Son étude structurale est intéressante, car elle constitue le premier exemple de polytypisme de AgI (c'est-à-dire de polymorphisme à une dimension): (SCHNEER (37)). On la désigne suivant la nomenclature habituelle des polytypes par le nombre de couches d'anions constituant la maille, accompagné des symboles C, H, R ou T suivant que le réseau est cubique, hexagonal, rhomboédrique ou trigonal. Les trois variétés wurtzite, blende et R₂₁ sont en fait trois polytypes résultant de l'empilement de couches compactes hexagonales d'anions (et de cations) :

forme wurtzite B ₄	=	polytype H ₂
forme blende B ₃	=	polytype C ₃
quatrième forme	=	polytype R ₂₁ .

En utilisant la représentation hexagonale équivalente à chacune de ces mailles, le paramètre a est le même pour les trois polytypes, tandis que les paramètres c sont les multiples 2 , 3 ou 21 de l'espacement entre deux couches successives.

Les propriétés des polytypes sont, dans ces conditions, extrêmement proches les unes des autres, et il n'y a pas lieu de les distinguer dans le diagramme de phases.

- Propriétés thermiques -

La température de la transformation des variétés B₃ - B₄ en variété B₂₁ est située d'après la bibliographie entre 140 et 145°C. Nous avons été amenée à préciser cette valeur en utilisant une tête d'analyse thermique différentielle permettant des mesures précises de température. Dans celle-ci, l'échantillon se trouve directement placé au contact du couple, à l'intérieur d'une petite coupelle de platine. Il n'est pas nécessaire de se placer à l'abri de l'air et donc d'opérer en ampoule scellée, étant donné que l'expérience se fait à basse température. Nous avons vérifié que nos échantillons n'étaient pas altérés à la suite de ces essais.

Nous avons trouvé que le point de transition de AgI se situe à 145°C ± 1°C.

De plus, nous avons vérifié que ce point de transformation ne subit pas de déplacement caractéristique dans les systèmes que nous avons étudiés. Nos mesures varient de 144°C à 146°C. La fixité de ce point de transformation exclut la possibilité de solution solide des iodures de germanium, d'étain ou d'indium dans AgI.

D'autre part, nous avons remarqué qu'après avoir fondu de l'iodure d'argent ou des produits contenant une forte proportion d'iodure d'argent, dans des ampoules scellées, le refroidissement est souvent accompagné du bris de l'ampoule. Nous attribuons ceci à l'augmentation importante de volume se produisant au cours du passage de la variété B₂₁ aux variétés de basse température. Le volume occupé par une molécule AgI est en effet :

- dans la variété B₂₁ cubique centrée : $63,78 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$;
- dans les variétés B₂ ou B₃ : $67,80 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

L'iodure d'argent fond à 555°C

- Action de la lumière -

Sous l'action de la lumière, l'iodure d'argent se réduit en argent et iode, mais cette transformation est très lente. Elle se manifeste par un verdissement des préparations, de l'argent noir étant libéré en surface de la masse jaune de AgI. Il est probable que l'iode se vaporise au fur et à mesure de sa formation.

CHAPITRE IV

ETUDE DES SYSTEMES AgI - SnI₂ ET AgI - SnI₄

Système Sn-I :

Depuis les anciens travaux de W. REINDERS et S. de LANGE (43) et de H.S. van KLOOSTER (44), qui donnent une vue partielle du diagramme Iode - Etain, aucune étude n'a été effectuée sur ce système.

Deux composés SnI₄ et SnI₂ ont été mis en évidence. Le point de fusion de SnI₄ est de 143°C, celui de SnI₂ de 320°C. Un eutectique Iode-SnI₄ est trouvé à la température de 79,6°C pour 12,06 atomes Sn pour cent. A haute température, SnI₂ semble se dismuter en SnI₄ et Sn.



est un composé jaune ou jaune brun, sublimable.

Il ne semble s'altérer que très lentement à l'air, et peut être manipulé sans précautions spéciales.

Sa structure est identique à celle de GeI₄ (page 34). Le paramètre a de sa maille cubique vaut 12,26 Å, la masse spécifique calculée est de 4,51 g.cm⁻³.



. Ce composé peut être préparé par voie humide, par double décomposition entre une solution de chlorure stanneux et une solution d'un iodure alcalin. Sa couleur dépend des conditions de précipitation ; on l'obtient rouge en présence d'un excès de sel stanneux, jaune en présence d'un excès d'iodure de potassium. Nous le préparons par union directe des éléments, en ampoule scellée ; il est, dans ces conditions, toujours rouge

foncé. Par sublimation, on obtient des cristaux rouges. On ne sait si ces deux colorations sont associées à des structures cristallines différentes, à un changement de stoechiométrie, ou tout simplement à des dimensions différentes des grains. De plus, on ne connaît pas la structure cristalline de ce corps.

Sa masse spécifique est égale à $5,28 \text{ g.cm}^{-3}$.

L'iodure stanneux est peu soluble dans l'eau froide, stable à l'air sec, rapidement oxydable à l'air humide.

Système Ag - Sn - I .

Dans le ternaire Ag-Sn-I nous avons étudié les deux sections AgI-SnI_2 et AgI-SnI_4 .

- Section AgI-SnI_2 :

Une vingtaine de mélanges en proportions variées de AgI et SnI_2 ont été préparés par union directe des éléments, en quantités stoechiométriques, en ampoules scellées, à la température de 450°C .

La combinaison se fait facilement et paraît totale en deux jours. On obtient à la base des ampoules un culot fondu d'aspect homogène. Nous n'avons donc pas rencontré ici les difficultés qui seront décrites plus loin à propos du système AgI-GeI_2 , et liées à la formation parasite de tétraiodure par dismutation du diiodure.

La manipulation de ces produits peut se faire à l'air à la température ordinaire, sans conditions spéciales.

- Etude cristallographique à température ordinaire :

Cette étude a porté sur les produits ayant subi l'ATD, et ayant donc été soumis à un refroidissement lent.

Une phase intermédiaire est observée au niveau de la composition AgSn_3I_7 pour laquelle le cliché de Debye et Scherrer (tableau 1) est exempt des raies des constituants AgI ou SnI_2 . Cette phase était jusqu'ici inconnue.

Le diagramme de Debye et Scherrer est très riche en raies, et son interprétation s'est révélée incertaine sans le secours d'un monocristal. Nous avons tenté d'obtenir des monocristaux, par recuit de huit jours à 200°C , d'un produit préalablement préparé par union directe des éléments, vers 450°C . Les quelques petits cristaux, triés à la loupe binoculaire, que nous avons soumis à l'examen cristallographique, ont présenté des taches de diffraction étalées, indice d'une cristallisation médiocre, et nous avons renoncé à les étudier.

- Etude par analyse thermique différentielle :

L'analyse thermique met en évidence un eutectique, à la température de 285°C et à une composition qu'il est difficile de situer exactement, mais qui paraît être voisine de 22 pour cent en atomes d'argent. Les accidents à 145°C , caractéristiques de la transition de AgI , sont visibles jusqu'à la composition $n = 0,33$, puis cessent pour une teneur plus élevée en iodure stanneux : ceci est en accord avec la composition que nous avons attribuée à la phase intermédiaire.

Deux autres séries d'invariants thermiques sont observés :

- La première, manifestée par des accidents thermiques de très faible intensité est visible uniquement sur les courbes de refroidissement, pour la composition AgSn_2I_5 et en son voisinage immédiat. On peut lui attribuer l'une des deux causes suivantes : l'existence d'une transformation polymorphique de AgSn_3I_7 , ou d'autre part, la décomposition de cette phase. Le fait que la ligne eutectique observée à 285°C se manifeste de part et d'autre de la composition AgSn_3I_7 laisse penser que ce composé n'existe plus à haute température, et qu'il doit donc

se dissocier au-dessous de la température eutectique. Si l'examen du diagramme thermique fait ainsi prévoir que le composé AgSn_3I_7 n'existe qu'à basse température et se décompose à 215°C environ, nous avons été étonnés de la faible intensité des phénomènes thermiques associés à cette décomposition. Il se révélait donc nécessaire de mettre directement en évidence ce phénomène.

- Une deuxième série d'accidents thermiques, d'intensité forte, est observée vers 320°C pour les compositions contenant 60 pour cent d'atomes d'argent et plus. Simultanément, la ligne eutectique disparaît. On ne peut expliquer cette allure du diagramme qu'en invoquant la présence d'une autre phase qui serait située dans le domaine des compositions allant de 60 à 70 pour cent d'atomes d'argent (région où l'accident à 320°C est le plus intense), qui subirait une décomposition péritectique à 320°C , et qui ne serait ^{stable}/qu'à chaud, puisque les accidents thermiques caractéristiques de la transformation de AgI à 145°C se manifestent de part et d'autre de ce composé.

- Etude cristallographique des produits trempés :

Dans les deux cas ci-dessus, il s'agissait donc de mettre directement en évidence les phénomènes supposés, à savoir :

- la décomposition de AgSn_3I_7 au-delà de 215°C .
- l'existence d'une nouvelle phase stable seulement à chaud.

Nous avons tout d'abord tenté de mettre en évidence ces phénomènes par des trempes depuis les zones de températures considérées. Ces trempes étaient réalisées en utilisant le four vertical précédemment décrit. La trempe avait lieu dans l'eau glacée après un temps de chauffage de 2 ou 3 heures à la température choisie.

Pour la composition AgSn_3I_7 (soit 25 pour cent d'atomes d'argent), un produit trempé depuis la température de 260°C dans l'eau glacée montre la présence de raies de AgI (type blende) et de raies d'une phase que nous ne pouvons identifier.

Pour la composition Ag_2SnI_4 (soit 66,6 pour cent en atomes d'argent) des trempes effectuées à 400°C (donc dans la région du liquide) et à 260°C (dans la zone de stabilité du composé hypothétique) donnent des diagrammes assez semblables au précédent, où de l'iodure d'argent est toujours présent à côté de la phase inconnue citée précédemment.

En réalité, ces résultats sont difficiles à interpréter, car on peut s'attendre à ce que les systèmes à base d'iodure d'argent ne soient pas trempables : puisque les ions argent possèdent, dès la température ordinaire, une mobilité élevée, il est probable que toutes les transformations de phases se produiront à une vitesse considérable, et ne pourront être empêchées au cours des trempes. Ceci se manifeste bien pour AgI dont la variété cubique centrée stable au-dessus de 145°C ne peut être mise en évidence par trempe : nous obtenons dans chaque cas la forme blende stable à basse température, en accord avec les observations d'autres auteurs. Cette observation nous a conduite à mettre en doute les résultats ainsi obtenus, et nous avons été amenée à réaliser des expériences de diffraction de rayons X à chaud.

- Nous avons donc effectué une étude cristallographique en fonction de la température :

Deux préparations ont été soumises, dans la chambre de GUINIER-LENNE', à un examen cristallographique depuis la température ambiante jusqu'à 350°C environ. Elles avaient pour composition globale AgSn_2I_5 et Ag_2SnI_4 . En raison du pouvoir absorbant des éléments et donc de la faible intensité du faisceau de rayons X transmis à travers la préparation, les spectres sont très peu intenses. Ils sont cependant faciles à identifier.

• Composition AgSn_2I_5 : La phase AgSn_3I_7 se manifeste depuis la température ambiante jusque vers 230°C, puis disparaît au-delà de cette température. Cette phase

est mélangée de AgI blende jusque vers 150°C, puis est mélangée à partir de cette température d'une proportion constante d'une phase C nouvelle. Cette phase C est seule visible au-delà de 230°C et jusque vers 300°C. A cette température, elle disparaît à son tour tandis qu'apparaissent les raies de la forme de haute température de AgI, cubique centrée (nous trouvons $a = 5,02 \text{ \AA}$).

. Composition Ag_2SnI_4 : La phase AgI blende est observée jusqu'à 150°C environ (on devrait simultanément observer la phase AgSn_3I_7 , mais notre cliché est peu contrasté, et les raies de ce composé peuvent ne pas être observées dans ces conditions). A cette température, AgI blende disparaît, et simultanément la phase C apparaît, sans raies supplémentaires. A 300°C, elle cesse d'exister, tandis que, comme précédemment le diagramme de la forme haute température de AgI se manifeste seul.

Le tableau 2 reproduit la lecture du diagramme de la phase C, à la température de 250°C. Il peut être interprété dans un réseau cubique, de paramètre $a = 12,63 \text{ \AA}$. On observe nettement le déplacement des raies en fonction de la température, déplacement lié à la dilatation. Ces variations sont exactement parallèles, ce qui constitue une preuve supplémentaire de l'isotropie du réseau. En plaçant 8 formules Ag_2SnI_4 dans la maille, la masse spécifique calculée est de $5,56 \text{ g.cm}^{-3}$, valeur compatible avec les masses spécifiques des constituants (en admettant que AgI et SnI_2 se combinent sans variation de volume, on trouverait $d = 5,500 \text{ g.cm}^{-3}$, en prenant $d \text{ AgI} = 5,683 \text{ g.cm}^{-3}$ et $d \text{ SnI}_2 = 5,289 \text{ g.cm}^{-3}$). La composition attribuée à cette phase est en accord avec le fait que AgI cesse totalement d'exister entre 150 et 300°C pour la composition Ag_2SnI_4 : si la phase C était plus riche en étain (tel par exemple AgSnI_3) on devrait alors voir les raies de AgI continuer de se manifester à côté de celles du composé C. Les raies de AgI sont, en effet, particulièrement intenses et nettement visibles même lorsqu'il se trouve en faible proportion dans un mélange avec un composé présentant un diagramme simple.

- Description du diagramme de phases.-

La figure 9 reproduit l'ensemble de nos observations.

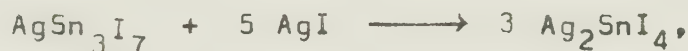
En conclusion :

Deux composés intermédiaires ont été caractérisés : l'un de formule AgSn_3I_7 n'est stable que jusque vers 215°C , température à laquelle il se décompose selon la réaction :



Ses caractéristiques cristallines n'ont pu être déterminées.

L'autre composé, de formule Ag_2SnI_4 , se forme vers 150°C selon la réaction :



et subit une décomposition péritectique vers 320°C suivant :



Il est cubique, avec $a = 12,63 \text{ \AA}$ à 250°C .

L'eutectique est situé à 285°C , pour la composition $78 \text{ SnI}_2 \cdot 22 \text{ AgI}$.

La transition de AgI se manifeste à 145°C , jusqu'au niveau du composé AgSn_3I_7 .

Cette section est un quasi-binaire du système ternaire : l'eutectique, dont la température est particulièrement élevée, ne peut en effet se prolonger de part et d'autre de la section, dans le ternaire, que par des vallées eutectiques à températures décroissantes. Il existe la forme "en selle" caractéristique des quasi-binaires.

Tableau 2 - Diagramme de Guinier du composé Ag_2SnI_4
à la température de 250°C .

θ de Bragg	d (Å)	Intensités	Indices
5,0	8,840	ff	110
7,0	6,320	mf	200
9,9	4,480	f	220
12,2	3,645	mF	222
14,1	3,162	FF	400
20,2	2,231	F	440
23,9	1,901	m	622

- Section AgI-SnI_4 :

Une vingtaine de mélanges en proportions variées de AgI et SnI_4 ont été préparés par union directe des éléments, en quantité stoechiométrique en ampoules scellées à la température de 380°C .

La combinaison se fait facilement et paraît totale en deux jours. On obtient dans les ampoules un culot fondu d'aspect homogène.

La manipulation de ces produits ne nécessite aucune précaution particulière, ces produits ne semblant s'altérer que très lentement à l'air.

Toutes les préparations ont été soumises à l'analyse thermique différentielle et à une étude cristallographique.

- Etude cristallographique :

Aucune phase intermédiaire n'apparaît dans le système et les clichés de Debye et Scherrer le long de cette ligne contiennent les raies des constituants AgI et SnI_4 .

- Diagramme de phase du système AgI-SnI₄ :

Nous avons tout d'abord préparé nos échantillons par union directe des quantités stoechiométriques des éléments. L'analyse thermique différentielle de ces produits nous a montré la présence d'accidents caractéristiques de la ligne SnI₂-AgI, dans le domaine des compositions riches en AgI. Nous avons attribué ce phénomène à la dissociation du tétra-iodure en iodure stanneux et vapeur d'iode et nous avons cherché à en limiter l'ampleur en utilisant un excès d'iode. Dans une première série d'essais, avec une proportion d'iode libre d'environ 10 pour cent, nous avons rencontré la présence constante d'un accident thermique au niveau du point de fusion de AgI. En utilisant, par contre, une plus faible proportion d'iode (1 à 2 pour cent), nous observons que les points de liquidus se placent de façon cohérents.

Ce diagramme présente un eutectique pratiquement dégénéré au niveau de SnI₄. Son emplacement est difficile à situer exactement et sa température est inférieure de seulement 3°C à la température de fusion de SnI₄. (fig. 10).

De l'ensemble des résultats cristallographiques et d'analyse thermique, il paraît vraisemblable que cette section soit un quasi-binaire du système ternaire.

Conclusions sur le ternaire Ag-Sn-I.

Les deux sections AgI-SnI₂ et AgI-SnI₄ ont un comportement de quasi-binaires.

Dans la section AgI-SnI₂, deux combinaisons intermédiaires ont été identifiées : AgSn₃I₇ est stable à la température ordinaire, et se décompose vers 215°C. Ag₂SnI₄ n'existe qu'entre 150°C et 320°C, cette dernière température étant celle de la décomposition péritectique. Cette phase n'est pas trempable. Elle est cubique, avec comme paramètre $a = 12,63 \text{ \AA}$ à 250°C. L'eutectique est situé à 285°C pour 22 atomes d'argent pour cent.

Dans la section AgI-SnI_4 , aucune combinaison intermédiaire n'existe. Son eutectique est situé à l'extrême voisinage de SnI_4 .

CHAPITRE V

ETUDE DES DIAGRAMMES AgI - GeI₂ ET AgI - GeI₄

Système Ge-I :

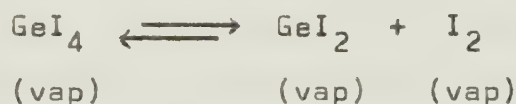
Le diagramme de phases du binaire germanium-iode n'a pas été étudié jusqu'à ce jour.

Il existe deux composés : GeI₄ et GeI₂.

GeI₄ est de couleur rouge orange. Il est soluble dans l'eau, avec hydrolyse.

Il s'altère lentement à l'air humide.

Au-dessus de 440°C, il se dissocie en iodure de germanium divalent GeI₂ et iode (31) :



Son point de fusion est de 144°C (31).

A l'état de vapeur la molécule est tétraédrique, le germanium occupant le centre d'un tétraèdre régulier d'iode.

A l'état solide, il cristallise dans le système cubique, type SnI₄. La maille, de paramètre $a = 12,04 \text{ \AA}$, contient 8 masses formulaires. La masse spécifique calculée est de $4,42 \text{ g.cm}^{-3}$. Le réseau de GeI₄ peut être regardé comme dérivant de celui de la blende ; la maille cubique de GeI₄ est formée de la juxtaposition de 8 mailles de blende, dans lesquelles on supprime régulièrement 3 atomes métalliques sur 4. Chaque atome de germanium est entouré

par un tétraèdre d'iode et le groupement GeI_4 ainsi formé est nettement individualisé par rapport à ses voisins. Les atomes d'iode de deux groupements contigus sont à une distance de 4,2 Å, égale à celle observée dans l'iode solide. La structure de GeI_4 est donc du type "moléculaire".

Remarquons, de plus, qu'on retrouve à l'état solide une disposition des atomes et des distances interatomiques sensiblement identiques à celles de l'état gazeux.

GeI_2 se présente sous forme de cristaux jaunes biréfringents. Ce composé ne s'oxyde pas à l'air sec mais s'hydrolyse lentement à l'air humide.

GeI_2 se sublime au voisinage de 100°C. Il subit à chaud la dismutation (33) :



Les constantes thermodynamiques de cette réaction ont été calculées par W.L. JOLLY et W.M. LATIMER (34).

Sa structure est hexagonale de type CdI_2 avec pour paramètres $a = 4,14$ Å ; $c = 6,80$ Å. Avec une molécule par maille, la masse spécifique est de $5,37 \text{ g.cm}^{-3}$. Il s'agit d'une structure en couches, dans laquelle alternent une couche de cations et deux couches d'anions. Les anions forment un empilement hexagonal compact et les cations sont situés dans les interstices octaédriques de cet empilement. On peut encore regarder cette structure comme étant formée de macromolécules $(\text{GeI}_2)_n$, qui se juxtaposent les unes au-dessus des autres. La présence de deux couches contigües d'anions entre lesquelles ne peuvent s'établir de fortes liaisons, explique le clivage facile, et la structure feuilletée de ces composés.

Il est à souligner que la coordinence du germanium est de 4 dans GeI_4 et de 6 dans GeI_2 .

L'existence d'équilibres de dissociation ou de dismutation laisse prévoir la présence dans les ampoules scellées de mélanges de phases lorsque l'on chauffe GeI_2 ou GeI_4 . Pour combattre la dissociation de GeI_4 , nous sommes amenée à mettre un excès d'iode d'environ 2 pour cent. Il est, par contre, difficile d'empêcher la dismutation de GeI_2 . Au cours de la préparation des matériaux qui devraient, en principe, appartenir à la ligne $\text{AgI} - \text{GeI}_2$, nous observons constamment dans les ampoules la présence de GeI_4 orangé, qui, en raison de sa tension de vapeur élevée, se vaporise dans l'enceinte de l'ampoule au cours du chauffage, puis se condense à la surface du produit. Ceci nous gênera fortement pour préparer à l'état de pureté le composé Ag_2GeI_4 (ou $2 \text{AgI} \cdot \text{GeI}_2$), et conduira à des diagrammes d'ATD souvent difficiles à interpréter.

Système Ag - Ge - I .

Dans le ternaire Ag-Ge-I nous avons étudié les lignes AgI-GeI_2 et AgI-GeI_4 .

- Section AgI-GeI_2 :

Une trentaine de mélanges en proportions variées de AgI et de GeI_2 ont été préparés en ampoules scellées, à 450°C , par union directe des éléments pesés en quantités stoechiométriques. Il est nécessaire d'atteindre cette température, qui se trouve au-dessus du liquidus du système, afin de réaliser la combinaison de l'iode avec les deux éléments métalliques. Mais on se trouve alors, comme nous le verrons plus loin, pour une grande étendue de compositions, dans une zone de démixtion liquide-liquide, qui conduit souvent, après refroidissement, à la formation de masses hétérogènes. De plus, la démixtion de GeI_2 s'établit dans ces conditions, et conduit à la formation d'un dépôt rouge orangé de GeI_4 à la surface d'un culot brun noir.

Dans ces conditions, il est nécessaire de broyer la masse obtenue et de la recuire à température inférieure à 400°C.

La manipulation des produits obtenus peut se faire à l'air sans précaution, à la seule condition de ne pas trop prolonger le contact avec l'humidité atmosphérique. En effet, nous avons constaté que l'air humide attaque lentement les produits avec formation, au niveau de ses angles vifs, d'un composé plus jaune, que nous n'avons pas identifié. Il semble qu'après un séjour prolongé à la lumière (plusieurs mois) ces produits passent de leur couleur orangé à la couleur jaune.

Nous avons fait de ces produits une étude cristallographique et une étude thermique à l'analyseur thermique différentiel.

- Etude cristallographique :

Une phase intermédiaire apparaît dans le ternaire Ag-Ge-I. Nous avons rencontré les plus grandes difficultés pour la localiser dans le système car nous l'avons toujours obtenue souillée de AgI, de GeI₄ ou de GeI₂. Il est en effet très probable que cette phase n'existe qu'à température élevée, et se décompose plus ou moins rapidement au cours du refroidissement, ou au cours de sa conservation (une photolyse étant également possible).

Il nous semble, cependant, que la composition de cette phase se situe au niveau de Ag₂GeI₄.

Son diagramme de Debye et Scherrer est peu riche en raies et s'interprète dans le système cubique de paramètre

$$a = 6,10 \text{ \AA}.$$

La maille contient une seule masse formulaire Ag₂GeI₄. La masse spécifique calculée est de 5,82 g.cm⁻³, légèrement supérieure à celle de chacun des constituants (comportement observé également pour le composé AgInI₂). La lecture du diagramme de Debye et Scherrer (tableau 3) ne montre que les raies pour lesquelles

les indices h k l ont tous la même parité : on peut donc penser qu'il s'agit d'un réseau cubique à faces centrées. Il est cependant peu probable qu'il en soit ainsi : dans un tel réseau, le nombre minimal de positions équivalentes est de 4 ; si ce nombre de sites convient pour les 4 atomes d'iode, et éventuellement pour les 2 atomes d'argent, en admettant que ceux-ci sont répartis de façon désordonnée sur 4 sites, il ne peut évidemment convenir pour l'atome de germanium, qui nous semble devoir occuper une position bien localisée et ne peut se répartir en désordre sur plusieurs sites. Mais le facteur de diffusion du germanium est très faible, relativement à ceux des autres constituants (le rapport approximatif des numéros atomiques étant de 32 à un total de 338). En conséquence, les réflexions qui lui sont liées auront une très faible intensité en face des intensités des raies du réseau cubique à faces centrées. Il est très possible que ces raies ne puissent être perçues dans les diagrammes de Debye et Scherrer de ce composé. D'autre part, ce diagramme est tout-à-fait comparable à celui de Ag_2SnI_4 , quant à l'intensité et aux indices des réflexions observées. Dans les deux cas, seules les réflexions correspondant à une petite maille cubique à faces centrées sont essentiellement visibles et les réflexions qui nous obligerait à attribuer à Ag_2SnI_4 une maille de paramètre deux fois plus grand sont très faibles. Or, ces réflexions faibles qui sont probablement liées à la répartition ordonnée de l'étain, ne doivent plus être décelables sur les diagrammes de Ag_2GeI_4 , puisque le facteur de diffusion du germanium est inférieur à celui de l'étain. C'est pourquoi, nous admettrons provisoirement que ces deux corps sont isotypes, et nous décrirons Ag_2GeI_4 dans une maille cubique à faces centrées de paramètre $a = 12,20 \text{ \AA}$, contenant huit masses formulaires.

- Etude thermique - Diagramme de phase :

Tous les échantillons ont été soumis à l'analyse thermique différentielle, avant d'être examinés par diffraction de rayons X.

L'interprétation des accidents thermiques n'est pas totalement satisfaisante, en raison de la difficulté que nous avons rencontrée à obtenir des échantillons homogènes et exempts de GeI_4 . (fig. 11).

Un eutectique est localisé à la température de 426°C , pour une composition proche de 5 atomes Ag pour cent, donc très au voisinage de GeI_2 . Le composé Ag_2GeI_4 paraît se décomposer peu au-dessous de cette température eutectique, vers 410°C . Etant donné la proximité de ces deux températures, les deux pics correspondant à ces deux effets se superposent partiellement. Cependant, bien que l'on ne puisse construire les courbes de Tammann, on observe nettement que le pic supérieur est maximum au niveau de la composition de l'eutectique, tandis que le pic inférieur est maximum au niveau du composé Ag_2GeI_4 . La courbe de liquidus ne se manifeste que dans la région riche en AgI. Elle paraît descendre rapidement et atteint les lignes situées à $426-410^\circ\text{C}$, au voisinage de la composition 85 atomes Ag pour cent. Une telle allure fait penser à la présence d'une zone de démixtion liquide-liquide, la température monotectique étant très voisine de 426°C . Nous n'avons pu cependant mettre en évidence l'accident thermique que l'on pourrait attribuer à un tel phénomène. Par contre, des échantillons recuits vers 450°C et trempés en évitant toute agitation, présentent deux zones superposées, l'une correspondant à un produit dense riche en AgI, l'autre à un produit léger riche en GeI_2 .

Enfin, l'accident situé à 145°C et correspondant à la transition de phases de AgI, s'il s'observe de façon assez intense dans la région du diagramme riche en AgI, se retrouve également entre GeI_2 et Ag_2GeI_4 , mais de façon très peu marquée. Nous supposons

que la persistance de cet accident , dans cette zone de concentration, provient des difficultés rencontrées dans la synthèse de Ag_2GeI_4 et dans le fait qu'il reste toujours une petite fraction de AgI non combiné.

- Section AgI-GeI_4 :

Une vingtaine de mélanges de AgI et de GeI_4 ont été préparés en ampoules scellées à 450°C par union directe des éléments pesés en quantités stoechiométriques. Cette température est choisie comme précédemment afin d'assurer la combinaison de l'iode avec les deux éléments métalliques. Cependant, la tension de dissociation de GeI_4 , appréciable au-dessus de 400°C environ, conduit à la formation d'iode (dont on perçoit les vapeurs dans les ampoules sorties brusquement du four). Afin de limiter cette dissociation, qui nous fait sortir de la ligne AgI-GeI_4 , et nous rapproche, dans le ternaire, de la ligne AgI-GeI_2 , nous avons été amenée à utiliser un excès d'iode (voir l'étude par ATD).

Les produits se rassemblent dans les ampoules sous forme d'un culot orange. Leur manipulation peut se faire sans précaution spéciale avec, toutefois, les mêmes remarques que pour les produits situés sur la ligne AgI-GeI_2 (altérable lentement à l'air humide, changement de couleur lent à la lumière).

- Etude cristallographique :

Aucune phase intermédiaire n'apparaît dans ce système. Les clichés de Debye et Scherrer le long de cette ligne ne montrent que la présence de AgI et de GeI_4 , en proportions variant selon la composition du mélange.

- Etude en analyse thermique différentielle.

Lorsque les produits sont préparés en proportions stoechiométriques, les phénomènes de dissociation qui se produisent à chaud provoquent un passage d'iode à l'état de vapeur, et donc une diminution de la teneur en iode des phases condensées. L'étude de ces phases, faite par ATD, montre effectivement la présence de faibles accidents thermiques correspondant à la section AgI-GeI_2 , à 210°C .

Nous avons alors utilisé un large excès d'iode, d'environ 10 pour cent. Mais, pour une raison que nous n'expliquons pas, seuls les accidents enregistrés dans ces conditions sont ceux correspondant au point de fusion de AgI , à 555°C . Finalement, les préparations effectuées avec un excès d'iode de 1 à 2 pour cent ont mis en évidence les accidents de liquidus du diagramme de la figure 12.

L'eutectique de ce système est pratiquement dégénéré : il est situé au voisinage immédiat de GeI_4 , et à une température très peu inférieure à celle du point de fusion de GeI_4 (138°C au lieu de 144°C).

De l'ensemble des observations faites par cristallographie, ainsi que par ATD, nous pouvons conclure que la section AgI-GeI_4 est un quasi-binaire.

Conclusions sur les systèmes AgI-GeI_2 et AgI-GeI_4 .

L'étude de la section AgI-GeI_2 a été fortement perturbée par la dismutation de GeI_2 , qui conduit toujours à la formation partielle de GeI_4 . Une phase intermédiaire apparaît, de composition probable Ag_2GeI_4 , cubique, subissant une décomposition en ses constituants à 410°C . L'eutectique est situé à 426°C pour une composition d'environ 5 atomes Ag pour cent. Une zone de démix-

tion à l'état liquide s'étend, au-dessus de 426°C, entre les compositions probables 20 et 80 atomes d'argent pour cent.

La section AgI-GeI₄, étudiée en présence d'un léger excès d'iode pour combattre la dissociation de GeI₄, ne présente pas de combinaison intermédiaire. Elle possède un eutectique situé au voisinage immédiat du composé GeI₄ (environ 5 pour cent en AgI et à 138°C).

Ces deux sections se comportent comme des quasi-binaires.

CHAPITRE VI

ETUDE DES DIAGRAMMES AgI - InI ET AgI - InI₃

Système In-I :

Le diagramme de phases du système In-I (PERETTI (45)) met en évidence les trois combinaisons InI, InI₂ et InI₃ qui fondent de façon congruente à 365, 225 et 207°C respectivement. Seuls InI et InI₃ correspondent à des valences bien définies de l'indium, tandis que InI₂ fait intervenir à la fois la valence 1 et la valence 3 du métal ; c'est en réalité un tétraiodoindate d'indium $\text{In}^{\text{I}}(\text{In}^{\text{III}}\text{I}_4)$ caractérisé par la présence d'un ion complexe tétraédrique InI_4^- (CLARK, GRISWOLD et KLEINBERG (46)).

InI est un solide brun, relativement stable à l'air sec, à peine attaqué par l'eau bouillante privée d'oxygène. Il se décompose lentement à l'air humide.

Il possède une structure cristalline très particulière, qui n'est retrouvée que dans InBr et TlI. La maille orthorhombique contient quatre formules. Chaque atome d'indium est entouré par 7 atomes d'iode. Six de ces atomes sont disposés au sommet d'un prisme à base triangulaire, et le septième est dans le plan équatorial du prisme, en avant de l'une des trois faces rectangulaires. L'indium est dans le plan équatorial du prisme, déporté vers la face rectangulaire le séparant du septième atome d'iode. Chaque atome d'iode est au centre d'un octaèdre déformé d'indium (JONES et TEMPLETON (47)). C'est le plus stable des dérivés de l'indium monovalent : on sait en effet que les valences inférieures des éléments métalliques sont stabilisées par les métalloïdes les moins électronégatifs : iode et tellure.

InI_3 est un solide jaune, extrêmement soluble dans l'eau et très hygroscopique.

Sa structure cristalline est inconnue. L'étude par diffusion des rayons X du produit fondu indique une configuration tétraédrique des atomes d'iode autour de l'atome d'indium. Ceci laisse prévoir que InI_3 , comme GaI_3 , correspond bien à la trivalence du métal. Nous avons constaté, cependant, que GaI_3 et InI_3 possèdent des diagrammes de diffraction X différents l'un de l'autre : la trivalence commune du métal ne va pas jusqu'à l'isotypie de leurs combinaisons iodées.

Signalons à ce propos que TlI_3 n'est pas un dérivé du thallium trivalent, mais un polyiodure de thallium monovalent, Tl^+I_3^- , de même structure cristalline que NH_4I_3 (HAZELL (48)). Ainsi, tandis que le monoiodure InI possède de très grandes analogies avec TlI , le triiodure InI_3 se distingue nettement du dérivé du thallium TlI_3 .

InI_2 Ce composé est essentiellement connu par le diagramme de phases (45). Sa structure cristalline n'a pas été décrite.

Système Ag - In - I .

Nous avons choisi d'étudier, dans le ternaire Ag-In-I, les deux sections AgI-InI et AgI- InI_3 , le long desquelles l'indium a les valences respectives 1 et 3. Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence deux phases nouvelles AgInI_2 et AgIn_2I_3 dans la première section, et une phase nouvelle AgInI_4 dans la seconde section.

Compte tenu des nombreuses phases binaires et ternaires présentes dans ce système, il devenait nécessaire, dès le début de ce travail, de préciser l'emplacement des sections d'équilibre diphasé (sections dans lesquelles toutes les surfaces situées au-dessous du solidus ne contiennent pas plus de deux

solides - par opposition aux simples coupes dans le ternaire où les surfaces contiennent généralement trois solides).

Notre étude des sections InI-AgI et $\text{InI}_3\text{-AgI}$ montre qu'il s'agit de sections d'équilibre diphasé : chaque mélange solide recuit convenablement ne contient jamais plus de deux phases.

Pour résoudre le problème de l'emplacement des sections d'équilibre diphasé à l'intérieur du triangle $\text{InI-InI}_3\text{-AgI}$, nous avons choisi deux compositions qui se trouvent à l'intersection de plusieurs sections possibles, à savoir :

- AgIn_2I_5 , qui appartient à la fois aux lignes InI-AgInI_4 , $\text{InI}_2\text{-AgI}$ et $\text{InI}_3\text{-AgInI}_2$;

- AgInI_3 , qui appartient à la fois aux lignes $\text{InI}_2\text{-AgI}$ et $\text{AgInI}_4\text{-AgInI}_2$.

Or, les diagrammes de ces deux compositions se révèlent sensiblement identiques, et constitués de mélanges de InI_2 et AgI , à l'exclusion de toute autre phase binaire ou ternaire. La section $\text{InI}_2\text{-AgI}$ est donc une section d'équilibre diphasé. Il en résulte immédiatement qu'il n'existe pas d'autre possibilité de représenter les autres lignes d'équilibre diphasé à l'intérieur du triangle $\text{InI-InI}_3\text{-AgI}$ que celle indiquée figure 13. Ce sont les sections :

$\text{InI}_2\text{-AgInI}_4$
 $\text{InI}_2\text{-AgInI}_2$
 et $\text{InI}_2\text{-AgIn}_2\text{I}_3$.

Ainsi sont définis les cinq triangles secondaires situés à l'intérieur du ternaire $\text{InI-InI}_3\text{-AgI}$. La définition de tels triangles est importante, car elle précise la nature des trois phases solides qui sont en équilibre à l'intérieur de chacun d'eux, définies par les compositions des trois sommets. Rappelons, de plus, qu'à chaque triangle est associé un invariant ternaire, eutectique ou péritectique, au niveau duquel se présente un équilibre invariant entre 4 phases : le liquide et les 3 phases solides correspondant aux trois sommets du triangle.

- Section AgI-InI :

Une vingtaine de mélanges en proportions variées de AgI et InI ont été préparés en ampoule scellée à 400-450°C par union directe des éléments pesés en quantités exactement stoechiométriques. La combinaison se fait facilement et paraît complète en deux jours. Les produits se rassemblent dans les ampoules sous forme de culots fondus d'aspect homogène. Leur manipulation peut se faire à l'air sans précautions spéciales à condition, toutefois, de ne pas prolonger trop longtemps leur contact avec l'humidité, car ils semblent s'altérer progressivement.

- Etude cristallographique :

L'examen des diagrammes de Debye et Scherrer des produits refroidis lentement (après ATD) met en évidence deux phases intermédiaires. Ces diagrammes sont exempts des raies des iodures constituants au niveau des compositions AgInI_2 et AgIn_2I_3 . Ces deux combinaisons étaient jusqu'ici inconnues.

Nous avons pu identifier les systèmes cristallins de ces composés, par référence aux dérivés correspondants qui existent dans le système AgI-TlI.

Le système Ag-Tl-I a été étudié par BERG et LEPESHKOV (17) d'une part, et PLATONOV (49) d'autre part. Les résultats sont discordants : les premiers mettent en évidence les composés AgTl_2I_3 et AgTlI_2 , le second n'observe que le composé AgTl_2I_3 . Puis HIRSH (50) confirme l'existence des deux phases ternaires. Enfin, en 1969, MESSIEN (18), donne l'interprétation cristallographique des diagrammes de diffraction X de ces deux corps. AgTl_2I_3 est rhomboédrique, de groupe spatial $R \bar{3}m$, avec :

$$a_2 = 8,97 \text{ \AA} , \quad \alpha = 70^\circ 36'.$$

La maille rhomboédrique contient trois masses formulaires.

AgTlI_2 est quadratique, de groupe spatial $I 4cm$, avec :

$$a = 8,34 \text{ \AA} , \quad c = 7,66 \text{ \AA}.$$

La maille contient quatre masses formulaires. La structure de ce dernier composé a été déterminée à partir du diffractogramme de poudre et des diagrammes de Weissenberg d'un monocristal - d'ailleurs de mauvaise qualité -. Elle est reproduite dans la figure 14 en projection sur le plan de base du prisme quadratique.

Les positions des atomes sont les suivantes :

4 Tl en $0, 0, \frac{1}{4}$; $0, 0, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$.

4 Ag en $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$; $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$.

8 I en $x, x + \frac{1}{2}, 0$; $x, \frac{1}{2} - x, 0$; $\frac{1}{2} + x, \bar{x}, 0$;
 $\frac{1}{2} - x, x, 0$; $x + \frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} - x, x, \frac{1}{2}$;
 $x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$; $-x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$.

avec $x = 0,182$.

Chaque atome de thallium est entouré par huit atomes d'iode, et se trouve au centre d'un prisme déformé dont les deux bases carrées ont tourné l'une par rapport à l'autre de 30° . Chaque atome d'argent est placé au centre d'un tétraèdre régulier d'atomes d'iode. Les distances Ag-I sont toutes identiques ($2,87 \text{ \AA}$) et proches de celles trouvées dans AgI ($2,80 \text{ \AA}$).

Nous avons remarqué que les diagrammes de nos composés AgInI_2 et AgIn_2I_3 sont en tout point comparables aux diagrammes des composés précédents. Utilisant la description des diffractogrammes de ces derniers, nous avons attribué des indices hkl aux raies de diffraction des dérivés de l'indium, indices que nous avons confirmés et complétés à l'aide des abaques de BUNN. La description des diffractogrammes de ces composés est donnée dans les tableaux 4 et 5. Les paramètres ont été calculés

sur ordinateur à l'aide d'un programme des moindres carrés, en utilisant les réflexions d'indice unique, et de distance interréticulaire d inférieure à 2 (les raies centrales sont trop peu précises).

Pour AgInI_2 , on trouve :

$$a = 8,403 \text{ \AA} , \quad c = 7,575 \text{ \AA} , \quad c/a = 0,902 .$$

La masse spécifique calculée est de $5,92 \text{ g.cm}^{-3}$. Nous avons mesuré $5,60 \text{ g.cm}^{-3}$.

Pour AgIn_2I_3 , on trouve, en notation hexagonale équivalente :

$$a_h = 10,47 \text{ \AA} , \quad c = 19,87 \text{ \AA} , \quad c/a = 1,89 ,$$

et en notation rhomboédrique :

$$a_r = 8,97 \text{ \AA} , \quad \alpha = 71^\circ 24' .$$

La masse spécifique est de $5,69 \text{ g.cm}^{-3}$, en plaçant trois masses formulaires dans la maille rhomboédrique (ou neuf dans la maille hexagonale). Nous avons trouvé $5,6 \text{ g.cm}^{-3}$.

Les couleurs de AgInI_2 et AgIn_2I_3 sont respectivement marron foncé et marron.

- Description du diagramme de phase :

L'interprétation des diagrammes d'ATD ne conduit à aucune ambiguïté. Les deux composés présentent des décompositions péritectiques : AgInI_2 à 209°C et AgIn_2I_3 à 252°C . Un eutectique est observé à 192°C pour une composition voisine de 70 pour cent en atomes d'argent. (Fig. 15 bis).

La transition caractéristique de AgI cesse exactement au niveau de AgInI_2 , ce qui prouve la composition attribuée à ce composé. Par contre, les accidents caractéristiques de la décomposition péritectique de AgInI_2 se manifestent au-delà du composé AgIn_2I_3 : ils présentent cependant au niveau de ce composé un

affaiblissement très important, qui nous autorise à considérer que leur présence dans la partie gauche de ce diagramme est liée à un défaut d'équilibre des préparations.

Ce diagramme est tout à fait comparable à celui du système AgI-TlI (BERG et LEPESHKOV (17)). Dans ce dernier (fig. 15) l'eutectique est situé à 202°C pour une composition de 74 pour cent en atomes d'argent. Le composé AgTlI_2 présente une décomposition péritectique à 240°C.

La principale différence entre les deux diagrammes concerne le composé AgTl_2I_3 qui fond de façon congruente à 327°C. Mais il s'agit d'une congruence marquée par un maximum de liquides très plat, et l'eutectique lié à cette congruence est situé au voisinage immédiat du composé, à une température peu inférieure à celle de la fusion (qui n'est pas précisée dans le diagramme). Cette fusion congruente a presque l'allure d'une décomposition péritectique.

On notera que les températures des invariants sont toutes plus basses dans le cas de l'indium que dans celui du thallium, en relation avec une température de fusion de InI inférieure à celle de TlI (435°C).

Finalement, nous retiendrons l'analogie extrêmement grande tant sur le plan cristallographique que sur le plan du comportement thermique, existant entre les systèmes AgI-InI et AgI-TlI.

- Section AgI-InI₃

Cette section a déjà été décrite par FEDOROV, DUDAREVA et NOSOVA (29). Le diagramme publié par ces auteurs, reproduit figure 16, ne montre aucune phase intermédiaire et fait intervenir une vaste zone de démixtion à deux liquides, au-dessus d'une température monotectique d'environ 250°C, entre les compositions 33 et 75 atomes d'argent pour cent.

En reprenant cette étude, nous avons constaté la présence d'une phase intermédiaire, de formule AgInI_4 , qui avait échappé aux auteurs russes.

- Etude cristallographique :

En raison de l'hygroscopicité extrêmement élevée de InI_3 et des mélanges qui le contiennent, nous n'avons pu effectuer l'étude cristallographique par la méthode classique de Debye et Scherrer, et avons dû utiliser une chambre de diffraction à atmosphère inerte décrite précédemment.

Les diffractogrammes obtenus montrent la présence d'une combinaison de InI_3 et de AgI , qui est exempte des raies des iodures constituant lorsque ceux-ci sont en proportion équimoléculaire. Le diffractogramme est lu dans le tableau 6. En raison du grand nombre de réflexions qu'il contient, son interprétation, sans le secours d'un monocristal, est aléatoire. Nous avons vérifié que son diagramme est différent de celui de AgGaI_4 décrit qualitativement par FEDOROV et KOT (28).

Signalons également que ce produit se présente sous forme de paillettes, et que des phénomènes d'orientation sont difficiles à éviter lorsque l'on répartit la poudre cristalline sur la lamelle destinée à l'examen diffractométrique. Il en résulte que les intensités des raies de diffraction varient les unes relativement aux autres dans d'assez fortes proportions, suivant que les lamelles sont orientées parallèlement les unes aux autres ou réparties de façon entièrement désordonnée. La lecture des intensités du diffractogramme du tableau 6 correspond à l'échantillon qui nous a paru présenter le moins de phénomènes d'orientation.

- Diagramme de phases

Les accidents thermiques sont schématisés dans la figure 17. L'eutectique est à 162°C pour une teneur de 22 atomes d'argent pour cent. Il est donc situé très peu au-dessus de la température de transition de AgI qui est de 145°C . C'est probablement en raison de la proximité de ces deux températures que FEDOROV et coll. n'ont pas mis en évidence le composé intermédiaire,

croyant être en présence, vers 150°C , du même phénomène thermique d'une extrémité à l'autre du diagramme. La construction des courbes de Tammann relatives à ces accidents ne laisse aucun doute quant à l'interprétation que nous proposons (figure 17).

Le composé AgInI_4 présente une fusion congruente à 253°C mais avec un maximum peu marqué du liquidus. L'eutectique entre ce composé et AgI paraît situé dans son voisinage immédiat mais sa composition est difficile à préciser : la courbe de Tammann n'est, dans ce cas, d'aucun secours car le phénomène thermique de l'eutectique est indiscernable de celui du composé, les pics correspondants se recouvrant en grande partie.

Les auteurs russes ont été conduits, pour expliquer l'invariant observé vers 240°C , et, dans l'ignorance du composé AgInI_4 , à imaginer une zone de démixtion à l'état liquide, sans en avoir contrôlé l'existence.

- Section AgI-InI_2

Il n'a pas été fait une étude systématique de cette section. En effet, les deux compositions préparées ($n = 0,33$ et $n = 0,50$) sont, d'après leurs diffractogrammes, des mélanges de AgI et de InI_2 , sans trace de combinaison intermédiaire. L'absence, dans ces mélanges, des autres phases du ternaire prouve que cette section est une section d'équilibre diphasé du système ternaire.

L'analyse thermique révèle, dans les deux échantillons, les quatre mêmes accidents thermiques. Le plus intense (particulièrement pour $n = 0,33$), situé à 183°C , correspond certainement à l'invariant liquide-solides de cette section puisqu'il est situé à la température la plus élevée de cette section. Parmi les trois autres accidents, celui qui se trouve à la plus basse température (145°C) est plus intense pour la composition $n = 0,50$ que $n = 0,33$ et correspond certainement à la transition de phase

de AgI. Les deux autres accidents n'ont pas été identifiés, compte tenu du petit nombre d'essais ; mais il est probable qu'ils sont en relation avec les invariants ternaires des triangles situés au voisinage immédiat de cette section. Ce fait, joint à la faible valeur de la température de l'accident principal, inférieure à la fois aux températures eutectiques des deux sections précédentes, prouve que cette section n'est pas un quasi-binaire. Mais il établit, par ailleurs, que les deux sections AgI-InI et AgI-InI₃ sont des quasi-binaires puisque leurs eutectiques ont la forme de selle.

Conclusions sur le ternaire Ag - In - I .

Les deux sections InI-AgI et InI₃-AgI sont des quasi-binaires.

La première contient deux combinaisons définies :

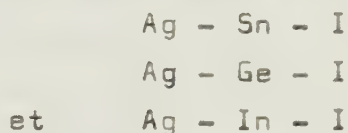
- . AgInI₂, subissant une décomposition péritectique à 209°C, quadratique de type AgTlI₂.
- . AgIn₂I₃, subissant une décomposition péritectique à 252°C, rhomboédrique de type AgTl₂I₃.

L'eutectique se situe à 192°C pour une composition de 70 pour cent en atomes d'argent.

La seconde contient une combinaison définie, AgInI₄, de structure inconnue, présentant une fusion congruente à 253°C, entourée par deux eutectiques, l'un à 162°C pour 22 atomes d'argent pour cent, l'autre à 237°C pour une composition voisine de 60 atomes d'argent pour cent.

CONCLUSIONS

Dans le but de mettre en évidence de nouveaux composés susceptibles de présenter une conductivité de type ionique (électrolytes solides), nous avons étudié les systèmes suivants :



Dans chacun de ces ternaires, nous n'avons retenu pour notre étude que les sections $\text{AgI} - \text{iodure métallique (Sn, Ge, In)}$. Tous les iodures métalliques binaires retenus ici ont des fusions congruentes, et il résulte de notre étude que ces sections ont un comportement de quasi-binaires.

Nous avons tout d'abord mis au point une technique de préparation des échantillons permettant la synthèse directe à partir des éléments, sans avoir à craindre une perte d'iode. Les échantillons obtenus ont été ensuite examinés par diffraction de rayons X à haute température (méthode de Guinier-Lenné), ou à température ordinaire (méthode de Debye et Scherrer). Dans le cas du système AgI-InI_3 , les produits - particulièrement hygroscopiques - ne peuvent être manipulés à l'air, et nous avons effectué leur étude cristallographique en les plaçant, en boîte à gants, dans une chambre de diffraction à atmosphère inerte, adaptée à un diffractomètre à compteur.

Tous les échantillons préparés ont été soumis à l'analyse thermique différentielle.

De l'examen comparé des diagrammes de diffraction X et des courbes d'ATD, nous avons déduit les diagrammes de phases des six systèmes suivants :

- Système AgI-SnI₂ :

Deux combinaisons intermédiaires nouvelles ont été identifiées :

- AgSn₃I₇, stable à température ordinaire et se décomposant vers 215°C, à l'état solide, en AgI et Ag₂SnI₄. Sa structure est inconnue.
- Ag₂SnI₄, stable seulement à haute température, entre 150°C et 320°C, température à laquelle s'effectue sa décomposition péritectique. Cette phase ne peut être trempée. Elle est cubique à faces centrées ($a = 12,63 \text{ \AA}$ à 250°C).

L'eutectique est situé à 285°C pour 22 atomes d'argent pour cent.

- Système AgI-SnI₄ :

Il n'existe aucune combinaison intermédiaire. L'eutectique est situé au voisinage immédiat de la composition SnI₄.

- Système AgI-GeI₂ :

L'étude de ce système est compliquée par la dismutation de GeI₂ en GeI₄ et germanium à température élevée. Une phase nouvelle a été observée, de composition probable Ag₂GeI₄. Elle est cubique à faces centrées ($a = 12,20 \text{ \AA}$), isotype de Ag₂SnI₄. Elle présente une décomposition, dans l'état solide, à 410°C.

L'eutectique est situé à 426°C pour une composition d'environ 5 atomes d'argent pour cent. Une zone de démixtion, à l'état liquide, s'étend, au-dessus de 426°C, environ entre les compositions 20 et 80 atomes d'argent pour cent.

- Système AgI-GeI₄ :

Aucune phase intermédiaire n'existe dans ce système, qui est très analogue au système AgI-SnI₄.

L'eutectique est situé au voisinage immédiat du composé GeI_4 .

- Système AgI-InI :

Il a été mis en évidence deux phases intermédiaires nouvelles :

- AgInI_2 , subissant une décomposition péritectique à 209°C , est quadratique de type AgTlI_2 ($a = 8,403 \text{ \AA}$, $c = 7,575 \text{ \AA}$, $c/a = 0,902$).
- AgIn_2I_3 , dont la décomposition péritectique se situe à 252°C , est rhomboédrique de type AgTl_2I_3 ($a_h = 10,47 \text{ \AA}$, $c = 19,87 \text{ \AA}$, $c/a = 1,89$).

L'eutectique se situe à 192°C pour une composition de 70 pour cent en atomes d'argent.

- Système AgI-InI₃ :

Une combinaison définie nouvelle, AgInI_4 a été mise en évidence. Sa structure est inconnue. Elle présente une fusion congruente à 253°C , entourée par deux eutectiques situés l'un à 162°C pour 22 atomes d'argent pour cent, l'autre à 237°C pour une composition voisine de 60 atomes d'argent pour cent.

Elle est fortement hygroscopique.

Il est à remarquer, que le point de transition de AgI à 145°C est constant dans tous ces systèmes. Ce composé ne présente donc pas de solutions solides avec les iodures envisagés dans notre étude.

- Bibliographie -

- 1) - J.N. BRADLEY et P.D. GREENE - Trans. Faraday Soc. 1967, 63, p. 424.
- 2) - B.B. OWENS et G.R. ARGUE - Science 1967, 157, p. 308.
- 3) - C. TUBANDT et E. LORENZ - Z. physik. Chem. 1914, 87, p. 513.
- 4) - L.W. STROCK - Z. physik. Chem. 1934, B 25 p. 441.
- 5) - J.A.A. KATELAAR - Z. Kristall. 1934, (A) 87, p. 436.
- 6) - B. REUTER et K. HARDEL - Naturwissenschaften 1961, 48, p. 161.
- 7) - S. GELLER - Science 1967, 157, p. 310.
- 8) - J.N. BRADLEY et P.D. GREENE - Trans. Faraday Soc. 1967, 63, p. 2516.
- 9) - W.V. JOHNSTON, H. WIEDERSICH et G.W. LINDBERG - J. Chem. Phys.
1969, 51, p. 3739.
- 10) - G.G. BENTLE - J. Appl. Phys. 1968, 39, p. 4036.
- 11) - H. WIEDERSICH et S. GELLER - The Chemistry of extended defects
in non-metallic solids. North Holland Publ. Comp.
Amsterdam 1970, p. 629
- 12) - B. REUTER et K. HARDEL - Z. anorg. Chem. 1965, 340, p. 168.
- 13) - B. REUTER, J. RICKARDT et K. HARDEL - Z. phys. Chem. 1967, 56,
p. 309.
- 14) - T. TAKAHASHI et O. YAMAMOTO - Denki Kagaku, 1967, 35, p. 181.
- 15) - T. TAKAHASHI, K. KUWABARA, O. YAMAMOTO et S. WATANABE - Denki
Kagaku 1969, 37 (10), p. 717.
- 16) - J.N. BRADLEY et P.D. GREENE - Trans. Faraday Soc. 1967, 63, p. 2069.
- 17) - L.G. BERG et I.N. LEPESHKOV - Izvest. Sekt. fiz. Khim. Anal.,
Inst. Obshche neorg. Khim. 1957, 15, p. 144.
- 18) - P. MESSIEN - Bull. Soc. r. Sci. Liège, 1969, 38, p. 490.
- 19) - OTSUBO YOSHIO, NITTA ATSUHIKO, KENKO MOTOHISA, IWATA YASUHISA,
UEKI AKIRA - Kogyo Kagaku Zasshi 1966, 69, p. 1716.

.../...

- 20) - L.K. FREVEL et P.P. NORTH - J. appl. Phys. 1950, 21, p. 1038.
- 21) - C.E. OLSEN et P.M. HARRIS - Phys. Rev. 1952, 86, p. 651.
- 22) - L. SUCHOW et P.H. KECK - J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, p. 518.
- 23) - S. HOSHINO - J. Phys. Soc. Japan, 1955, 10, p. 197.
- 24) - H. HAHN, G. FRANK et W. KLINGLER - Z. anorg. all. Chem. 1955, 279, p. 271.
- 25) - J.A.A. KATELAAR - Z. Physik. Chem. 1934, B 26, p. 327.
- 26) - T.J. NEUBERT et G.M. NICHOLS - J. Am. Chem. Soc. 1958. 80, p. 2619.
- 27) - R.W. ASMUSSEN et P. ANDERSEN - Acta Chem. Scand. 1958. 12, p. 939.
- 28) - P.I. FEDOROV et G.A. KOB - Zh. Neorg. Khim. 1967, 12, p. 2313.
- 29) - P.I. FEDOROV, A.C. DUDAREVA et M.S. NOSEVA - Zh. Neorg. Khim 1967, 12, p. 274. et
Russian J. Inorg. Chem. 12, 1967, p. 140.
- 30) - J. NOLTING, Ber. BUNSENGES - Physik. Chem. 1964, 68, p. 932 et
p. 939.
- 31) - L. DENIS et . HANCE - J. Am. Chem. Soc. 1922, 44, p. 2854.
- 32) - J.H. HILDEBRAND - J. Chem. Phys. 1947, 15, p. 727.
- 33) - F.M. BREWER et L.M. DENNIS - J. physik. Chem. 1927, 31, p. 1537.
- 34) - W.L. JOLLY et W.M. LATIMER - J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, p. 5754.
- 35) - R. DESPOTOVIC, Z. DESPOTOVIC, M. JAJETIC, M. MIRNIK, S. POPOVIC
et Z. TELISMAN - Croat. chem. Acta, Yougosl. 1970, 42, p. 445.
- 36) - M. NATARAJAN et C.N.R. RAD - J. Chem. Soc. A 1970, p. 3087.
- 37) - C.J. SCHNEER - Acta Cryst. 1955, 8, p. 279.
- 38) - C.J. SCHNEER et R.W. WHITING - Amer. Mineral. 1963, 48, p. 737.
- 39) - A.J. MAJUMDAR et R. ROY - J. Phys. Chem. 1959, 63, p. 1858.
- 40) - B.L. DAVIS et R.L. PETERSEN - Cryst. Lattice Defects 1970, 1,
p. 275.
- 41) - L.W. STROCK - Z. phys. Chem. 1934, B 25, p. 441.

.../...

- 42) - S. HOSHINO - J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, p. 315.
- 43) - W. REINDERS et S. de LANGE - Z. anorg. Chem. 1913, 79, p. 230.
- 44) - H.S. van KLOOSTER - Z. anorg. Chem. 1913, 79, p. 223.
- 45) - E.A. PERETTI - J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, p. 5745.
- 46) - R.J. CLARK, E. GRISWOLD et J. KLEINBERG - J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, p. 4764.
- 47) - R.E. JONES et D.H. TEMPLETON - Acta Cryst. 1955, 8, p. 847.
- 48) - A.C. HAZELL - Acta Cryst. 1963 - 16, p. 71
- 49) - PLATONOV, Trudy MOSKOV, SEL'SKO - Khoz. Akad. in
K.A. TIMIRYAZEVA, 1946, 36, p. 13.
- 50) - H. HIRSCH - J. Chem. Soc. 1963, 246, p. 1318.
- 51) - B. LEGENDRE - Thèse de 3^{ème} Cycle - Faculté des Sciences de Paris,
Juin 1971.

Tableau N° 1 - Diffractogramme Ag Sn₃ I₇

d _{obs} (Å)	Intensités	d _{obs} (Å)	Intensités
6,91	2	2,140	19
5,51	10	2,120	14
4,275	7	2,057	13
4,164	15	1,970	34
3,575	6	1,838	46
3,429	13	1,770	9
3,261	100	1,728	20
3,206	22	1,630	15
3,114	57	1,600	8
2,982	21	1,552	16
2,834	4	1,416	13
2,665	37	1,370	8
2,567	6	1,327	15
2,465	13	1,316	11
2,354	14	1,280	11
2,225	25	1,247	10
2,161			

Tableau N° 3 - Lecture du diagramme de Debye et Scherrer
de Ag_2GeI_4

$d_{\text{observé}}$	Intensité Approchée	Indices pour $a = 6,10 \text{ \AA}$
3,52	40	1.1.1
3,06	100	2.0.0
2,16	100	2.2.0
1,84	5	3.1.1
1,76	50	2.2.2
1,52	30	4.0.0
1,40	5	3.3.1
1,36	50	4.2.0
1,17	5	5.1.1
1,08	5	4.4.0
1,03	5	5.1.3

Tableau N° 4 - Diffractogramme de AgInI_2 ; quadratique.

$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	Indices	Intensité relative
4,20	4,198	2.0.0	8
3,78	3,784	0.0.2	6
3,37	3,364	2.1.1	78
2,976	2,968	2.2.0	37
2,820	2,811	2.0.2	100
2,663	2,665	3.1.0	10
2,341	2,335	2.2.2.	7
2,178	2,174	3.1.2	13
2,098	2,099	4.0.0	29
	2,094	2.1.3	
1,981	1,979	3.3.0	14
1,971	1,966	4.1.1	33
1,893	1,892	0.0.4	16
1,879	1,877	4.2.0	14
1,836	1,836	4.0.2	14
1,755	1,753	3.3.2	16
1,682	1,682	4.2.2	18
1,596	1,595	2.2.4	14
1,585	1,585	4.1.3	18
1,446	1,440	5.3.0	27
1,404	{ 1,405	4.0.4	19
	1,404	1.2.5	
1,400	1,399	6.0.0	

Tableau N° 5 - Diffractogramme de AgIn_2I_3 , rhomboédrique

(en notation hexagonale)

d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	Indices	Intensité relative
5,25	5,235	1.1.0	5
3,62	3,640	1.0.5	7
3,35	3,349	2.0.4	21
3,31	3,312	0.0.6	18
3,25	3,240	2.1.2	48
3,03	3,022	3.0.0	44
2,986	2,988	2.0.5	6
2,812	2,821	2.1.4	100
2,712	2,709	1.0.7	4
2,618	2,618	2.2.0	7
2,602	2,595	2.1.5	
2,501	2,495	3.1.1	2
2,436	2,434	2.2.3	7
2,252	2,252	4.0.1	4
2,242	2,244	3.1.4	
2,188	2,186	2.1.7	10
2,125	2,125	3.1.5	3
2,053	2,054	2.2.6	23
2,035	2,036	3.2.2	14
	2,034	1.1.9	
2,011	2,011	2.1.8	16
1,976	1,979	4.1.0	20
1,941	1,941	1.0.10	5
1,917	1,919	3.2.4	7
1,880	1,882	3.1.7	4
1,838	1,843	3.2.5	2
1,803	1,820	2.0.10	2
1,782	1,783	3.0.9	3
1,718	1,719	2.1.10	4
1,685	1,688	2.2.9	11
	1,687	3.3.3	
1,657	1,656	0.0.12	3
1,647	1,650	5.0.5	7
1,618	1,620	4.2.4	4
1,604	1,607	5.1.2	6
1,594	1,595	3.2.8	8
1,579	1,579	1.1.12	5

Tableau N° 6 - Lecture du diagramme de Debye et Scherrer
de AgInI_4 .

d corrigé	Intensité	d corrigé	Intensité
4,36	4	2,05	11
4,15	9	2,03	35
3,80	100	1,90	33
3,61	11	1,87	35
3,51	8	1,86	18
3,36	54	1,84	35
3,01	7	1,71	6
2,87	8	1,68	5
2,80	8	1,65	4
2,74	8	1,52	5
2,66	14	1,49	26
2,62	15	1,43	18
2,54	25	1,41	16
2,43	47	1,33	7
2,39	10	1,27	24
2,32	9	1,23	23
2,19	100		

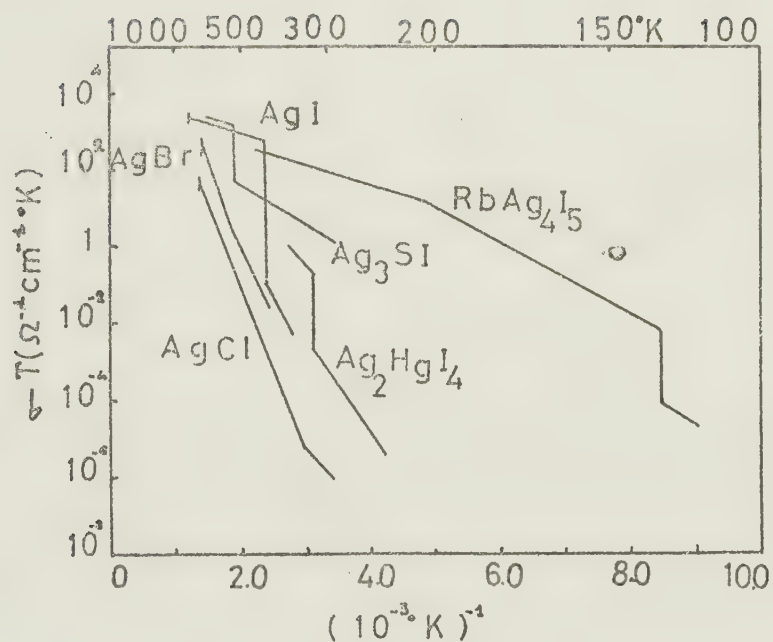


FIGURE 1. Produit de la conductivité ionique σ par la température T en fonction de l'inverse de la température ;

Fig. 2 - Variation de la chaleur spécifique de Ag_4Ib_5 en fonction de la température (JOHNSTON, WIEDERSICH et LINDBERG 9).

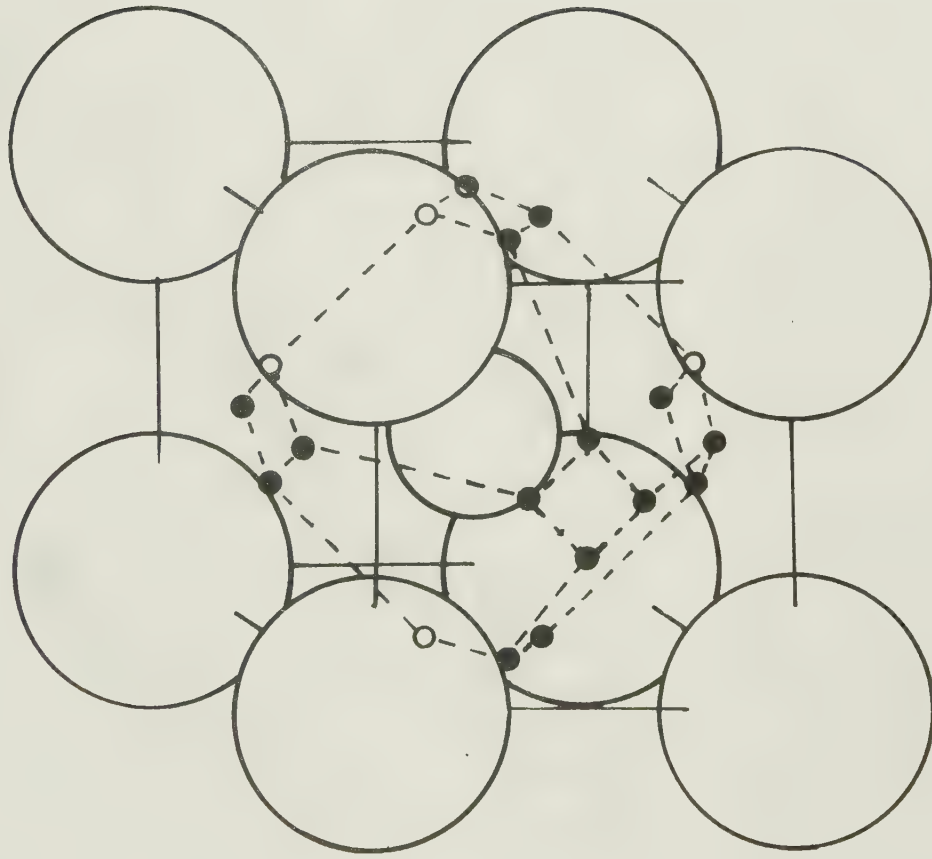


Figure 3 - Structure cristalline α -Ag₃SI.

Les larges sphères représentent les ions Iode,

La petite sphère est un ion soufre,

les points noirs sont les sites d'ions Ag⁺ de coordination tétraédrique.



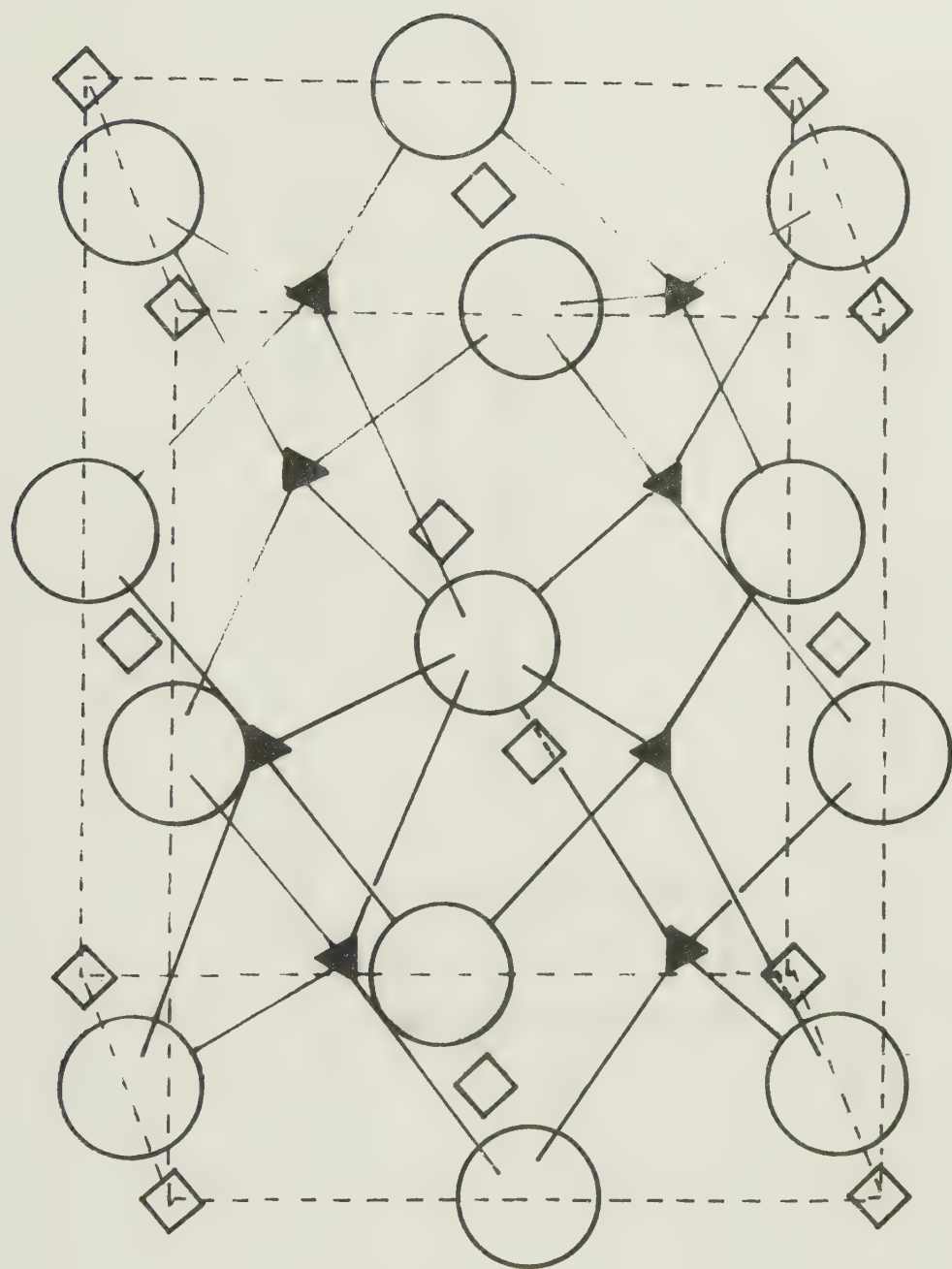


Figure 4 - Structure cristalline de $\beta\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$.

On représente le réseau cubique à faces centrées des anions Iode, les deux séries d'interstices tétraédriques $\triangle$ et ∇ et les interstices $\diamond$.

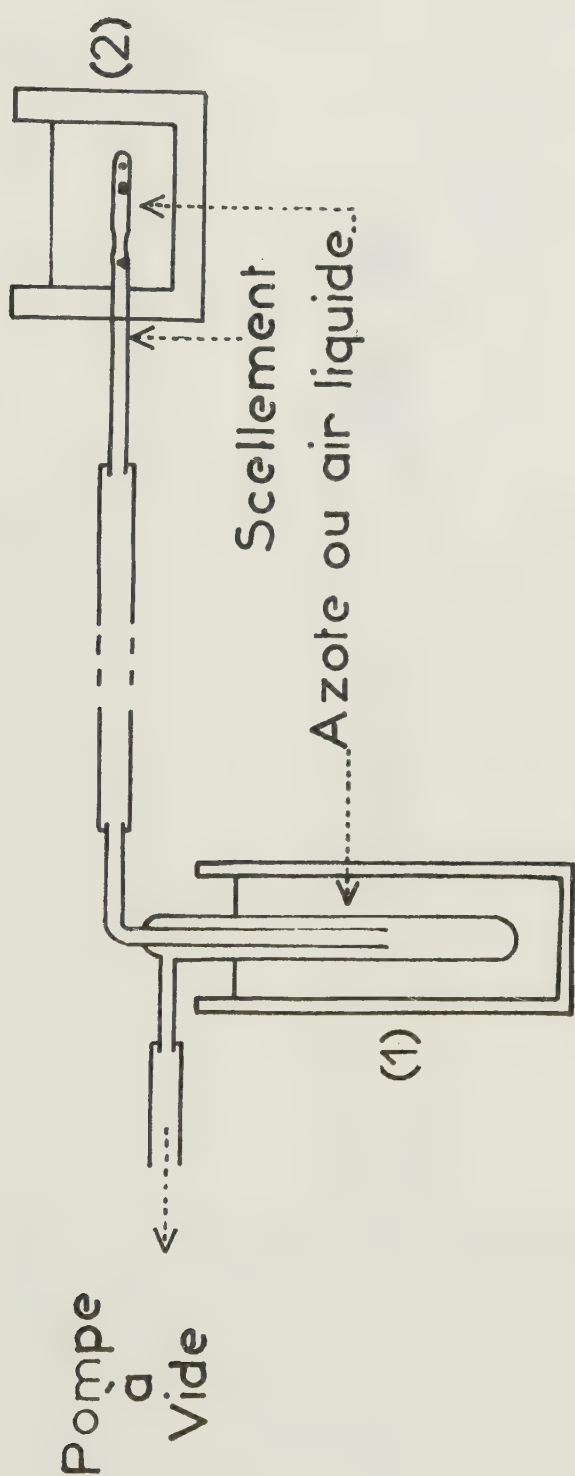


Fig. 5 - Dispositif de scellement des tubes, sous vide, en maintenant la préparation dans un bain d'air liquide.

● Ag

■ Ge

Sn

In

▲ I



Fig. 6 - Ampoule scellée à 2 compartiments utilisée pour préparer les iodures ternaires par union des éléments.

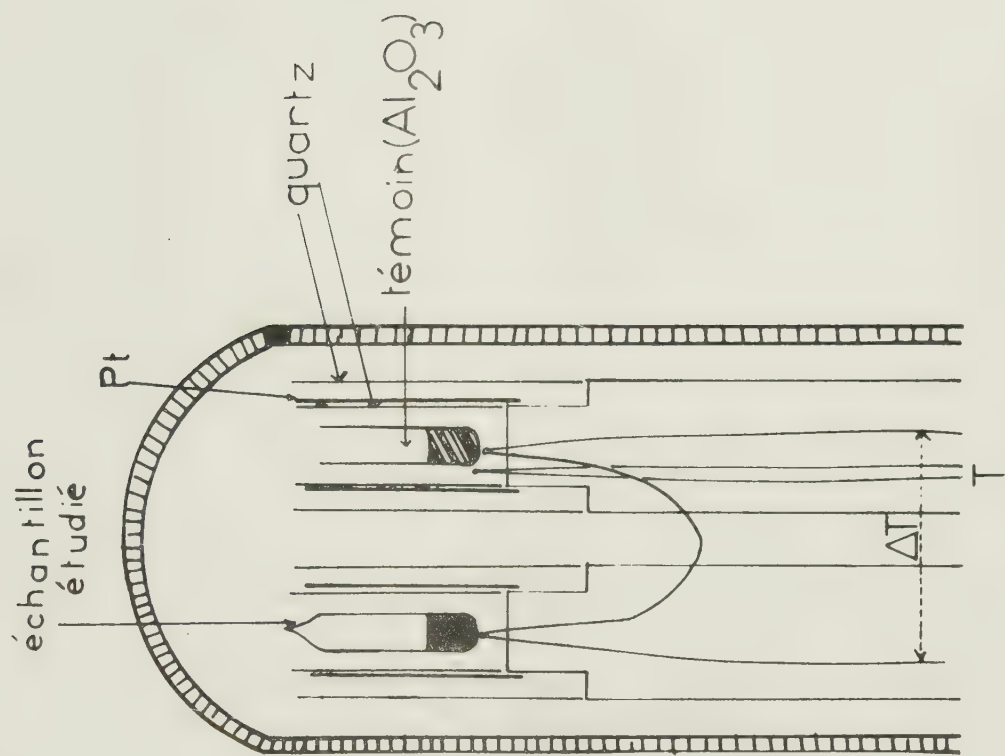
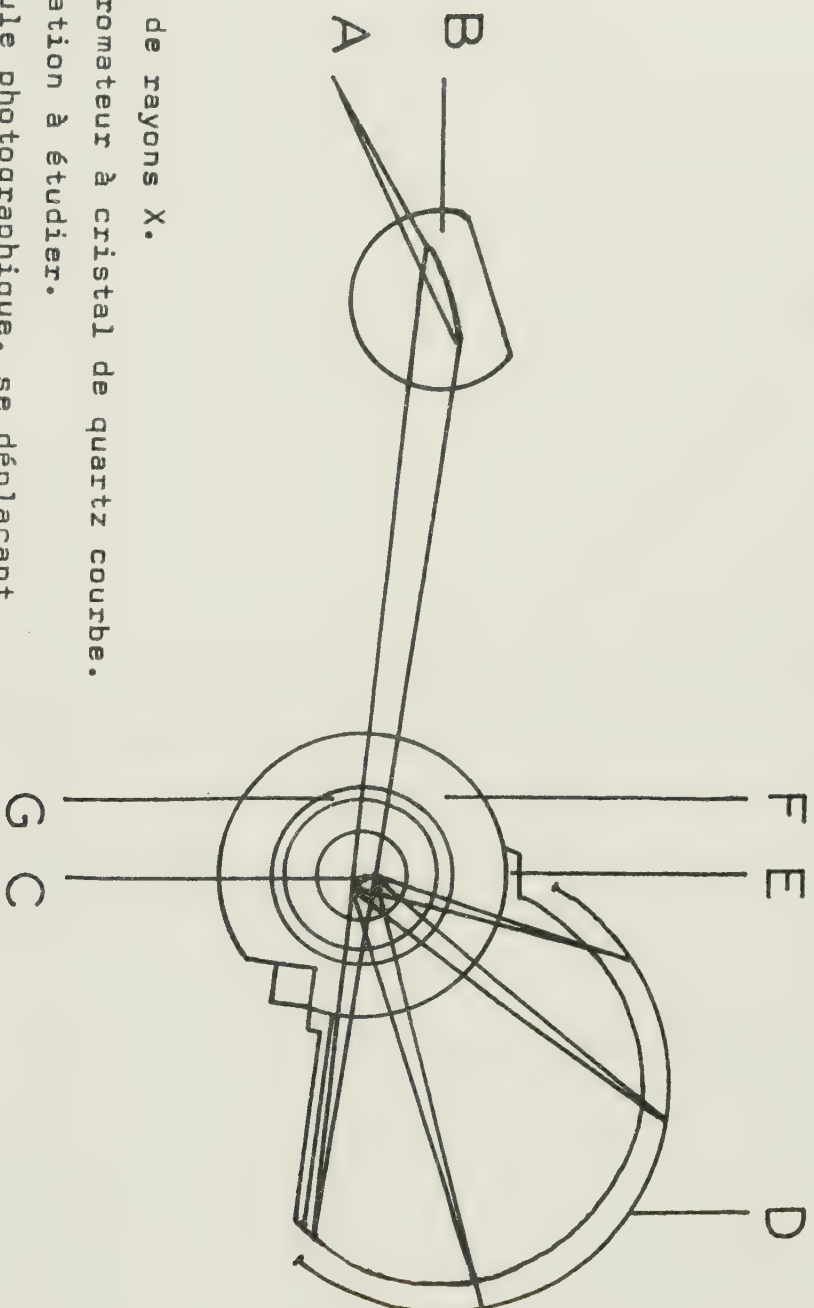


fig. 7

Fig. 8 - Schéma de principe de la chambre de diffraction de rayons X à haute température Guinier-Lenné.



- A : source de rayons X.
- B : monochromateur à cristal de quartz courbe.
- C : Préparation à étudier.
- D : pellicule photographique, se déplaçant pendant l'expérience dans une direction perpendiculaire au plan de la feuille.
- F : chemise de refroidissement du four
- G : dispositif chauffant.

Figure 9

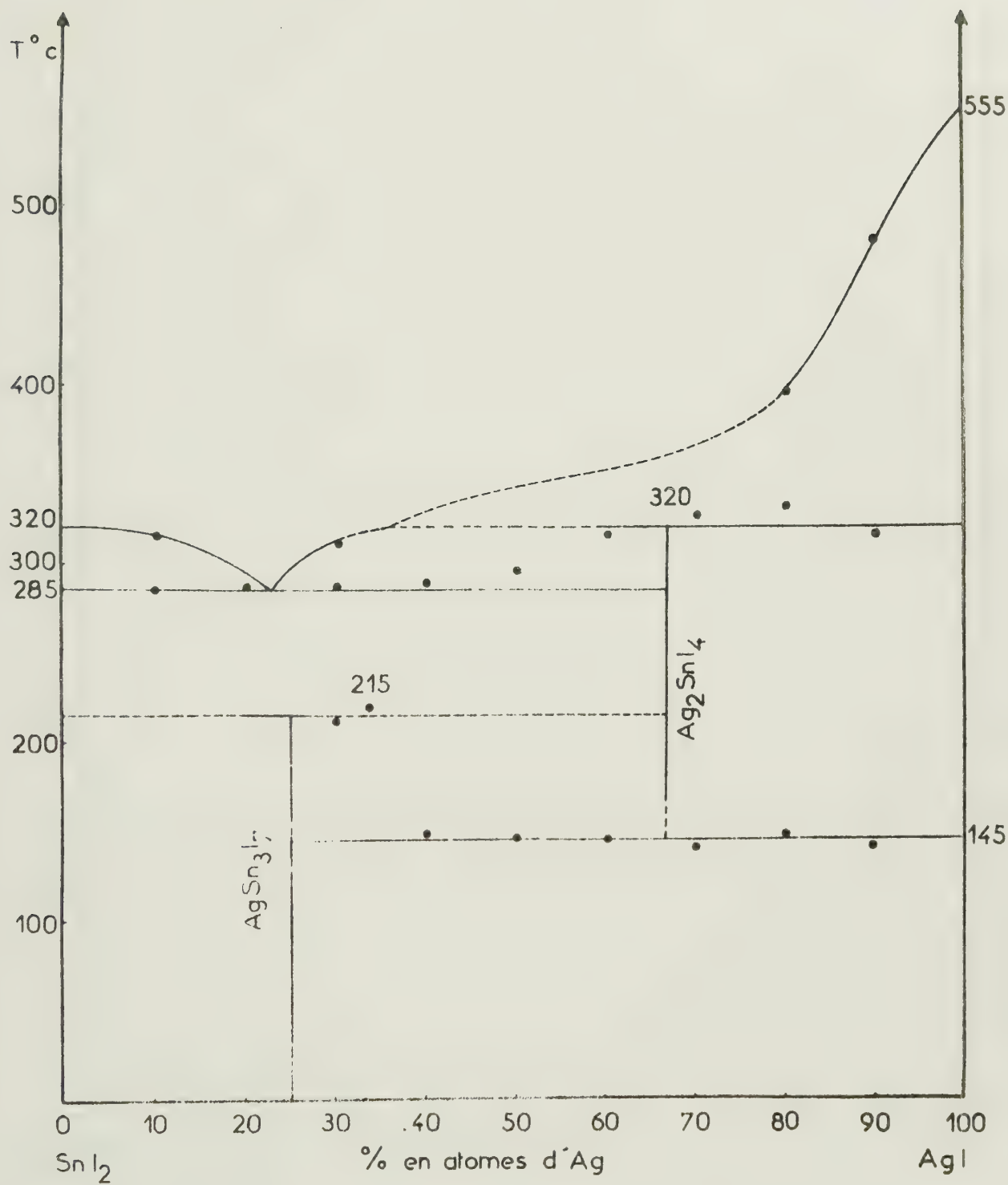


Figure 10

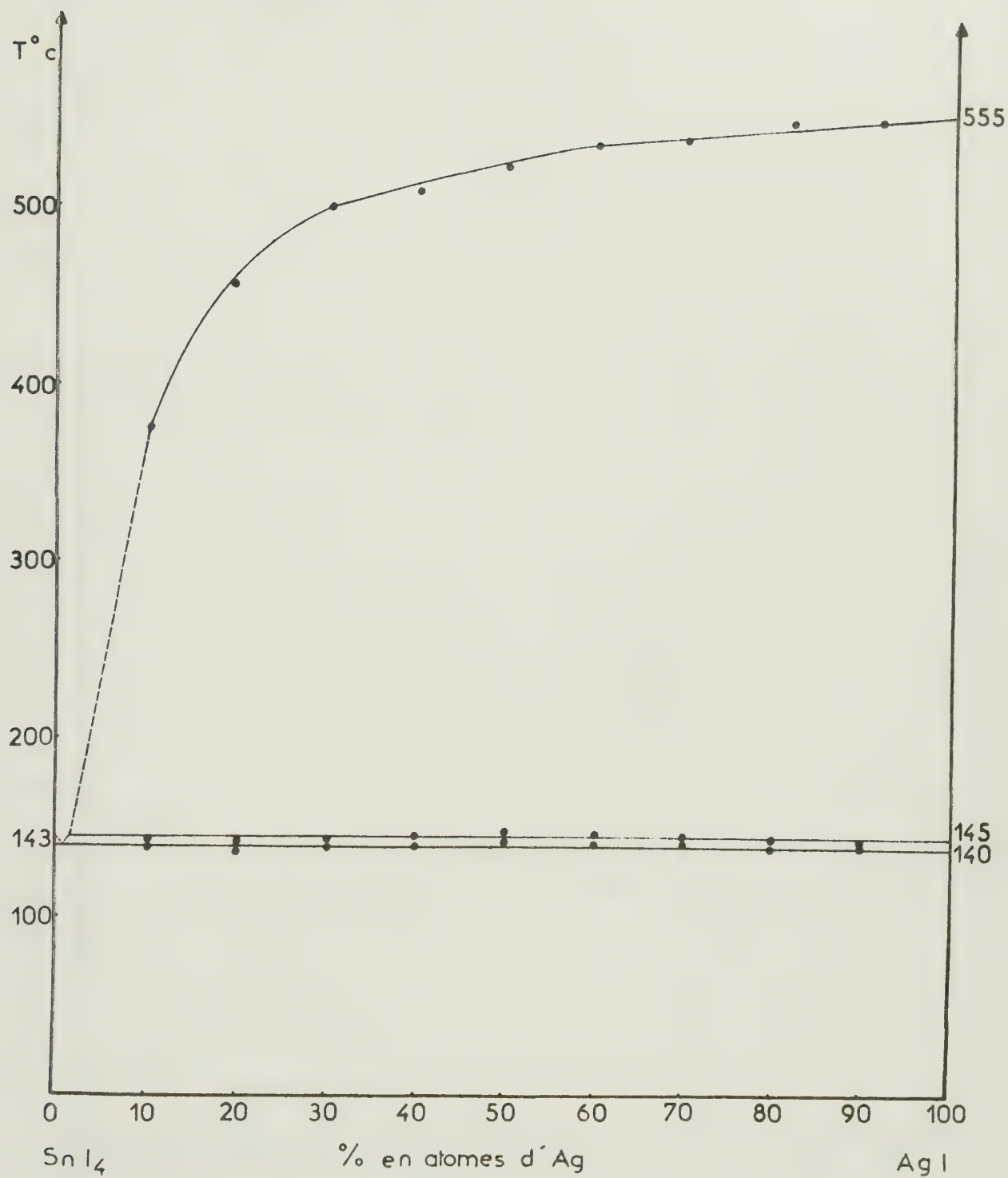


Figure 11

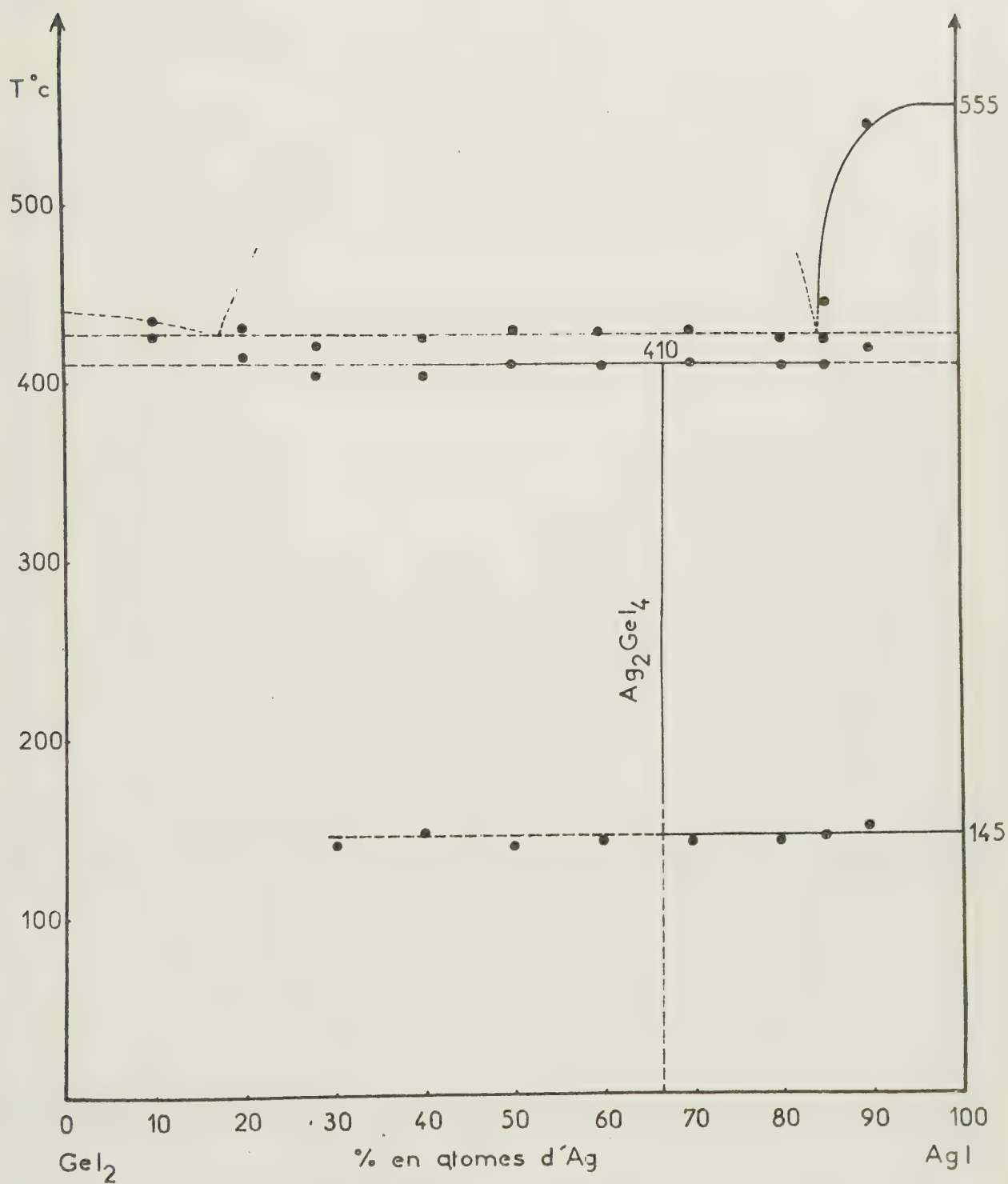
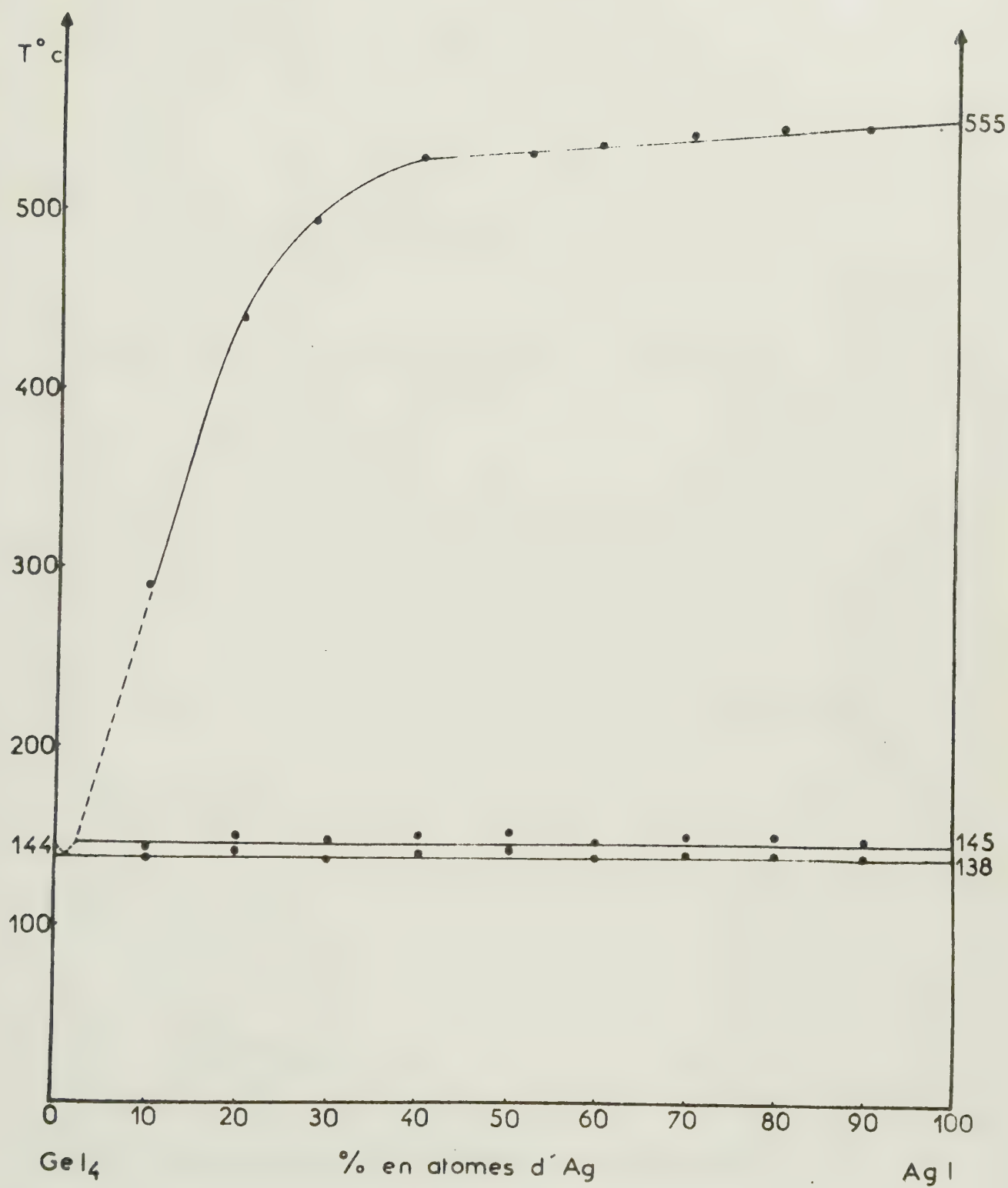
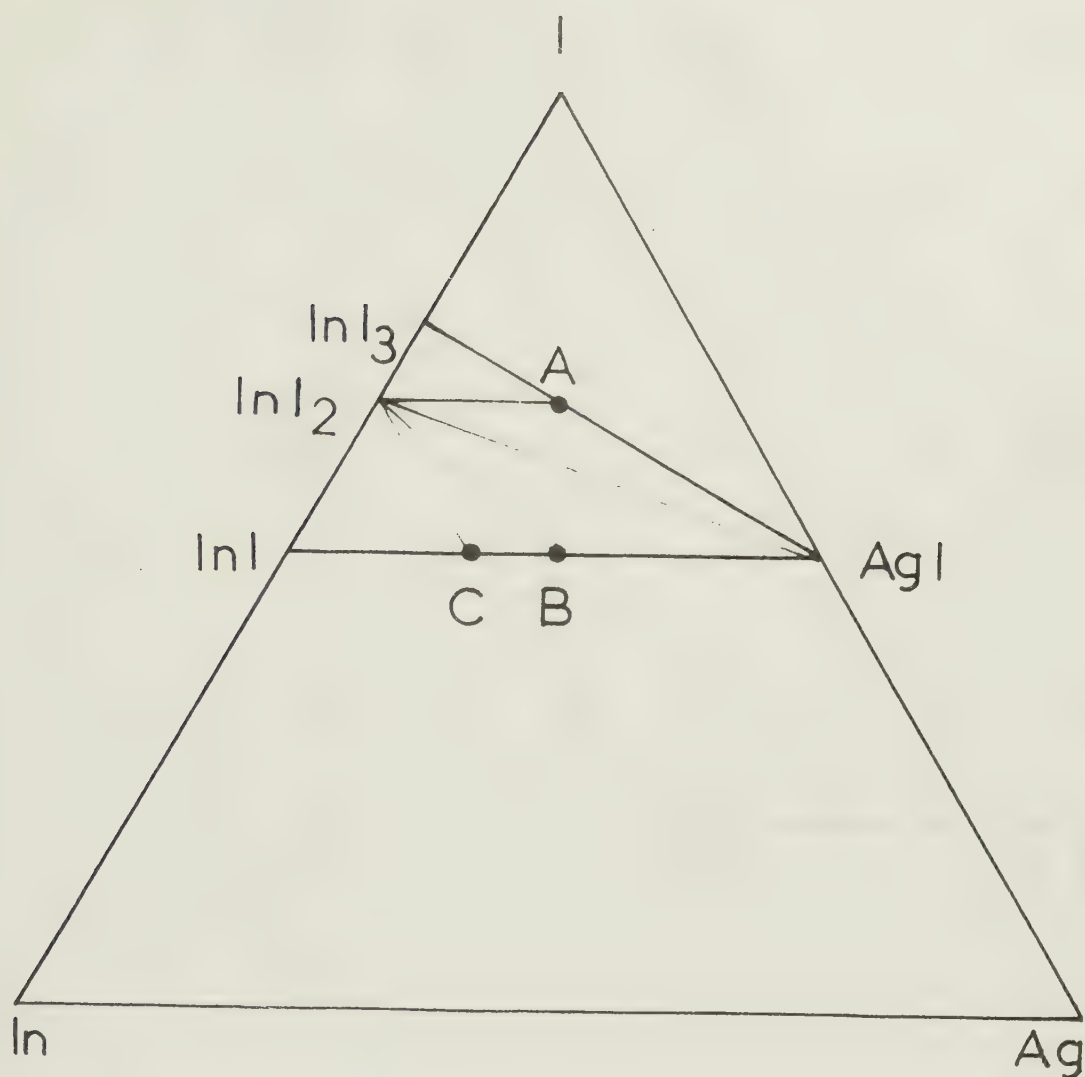


Figure 12





A AgInI_4

B AgInI_2

C AgIn_2I_3

Fig. 13 - Localisation des phases dans le ternaire Ag - In - I.

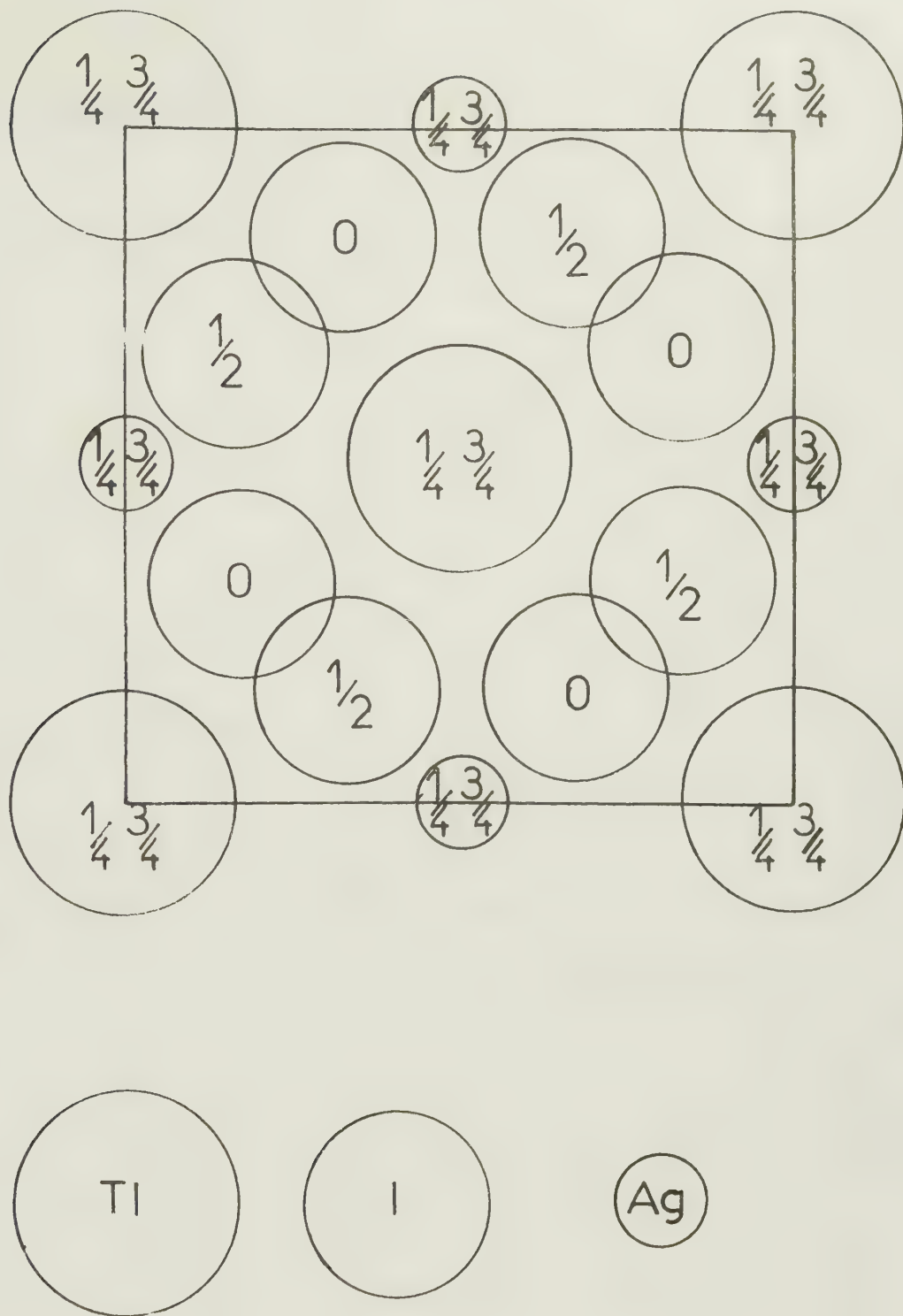


Fig. 14 - Structure de AgTlI_2 - Projection du contenu de la maille quadratique sur le plan de base. Chaque nombre indique la cote z de l'atome correspondant.

Figure 15

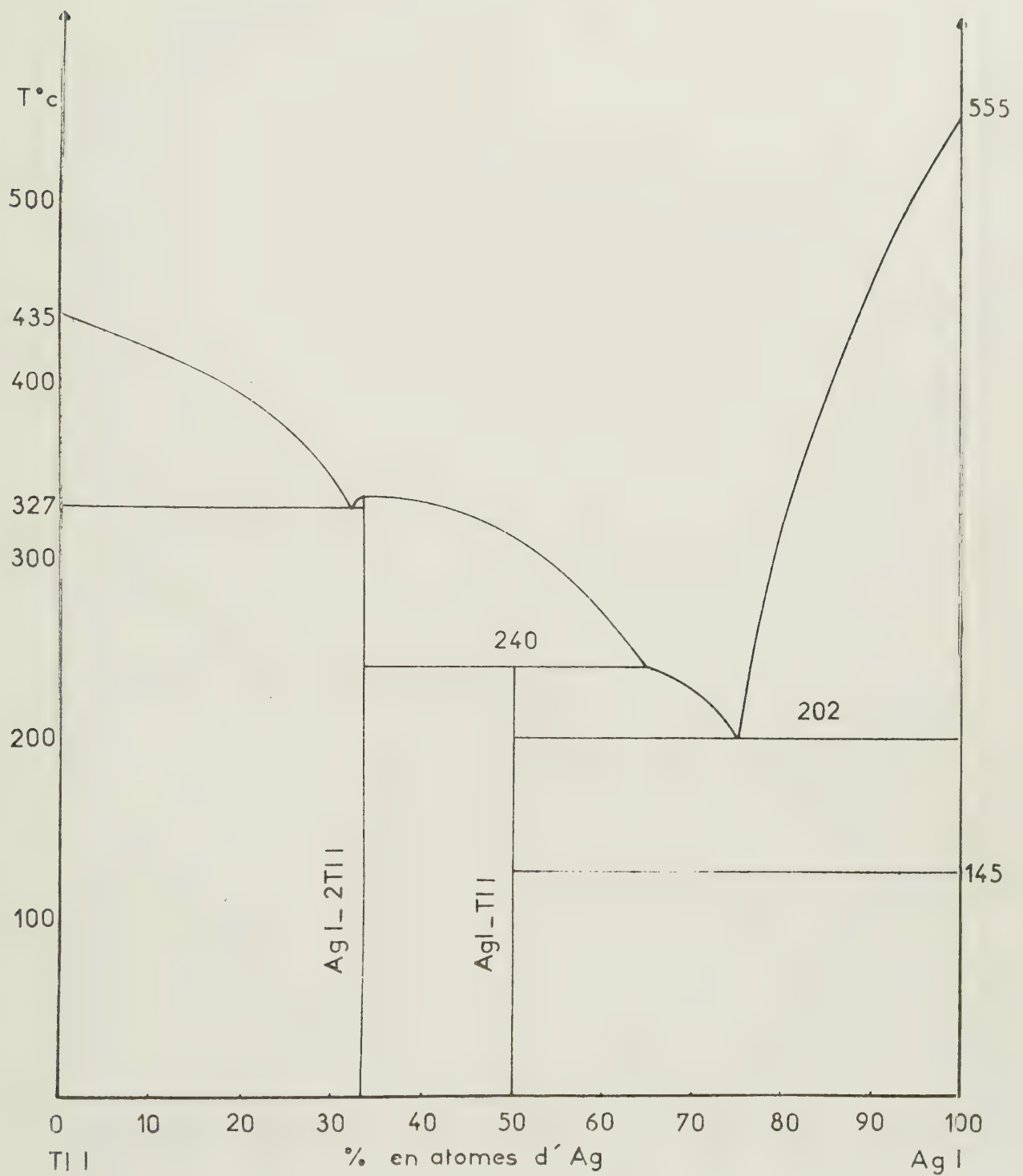


Figure 15bis

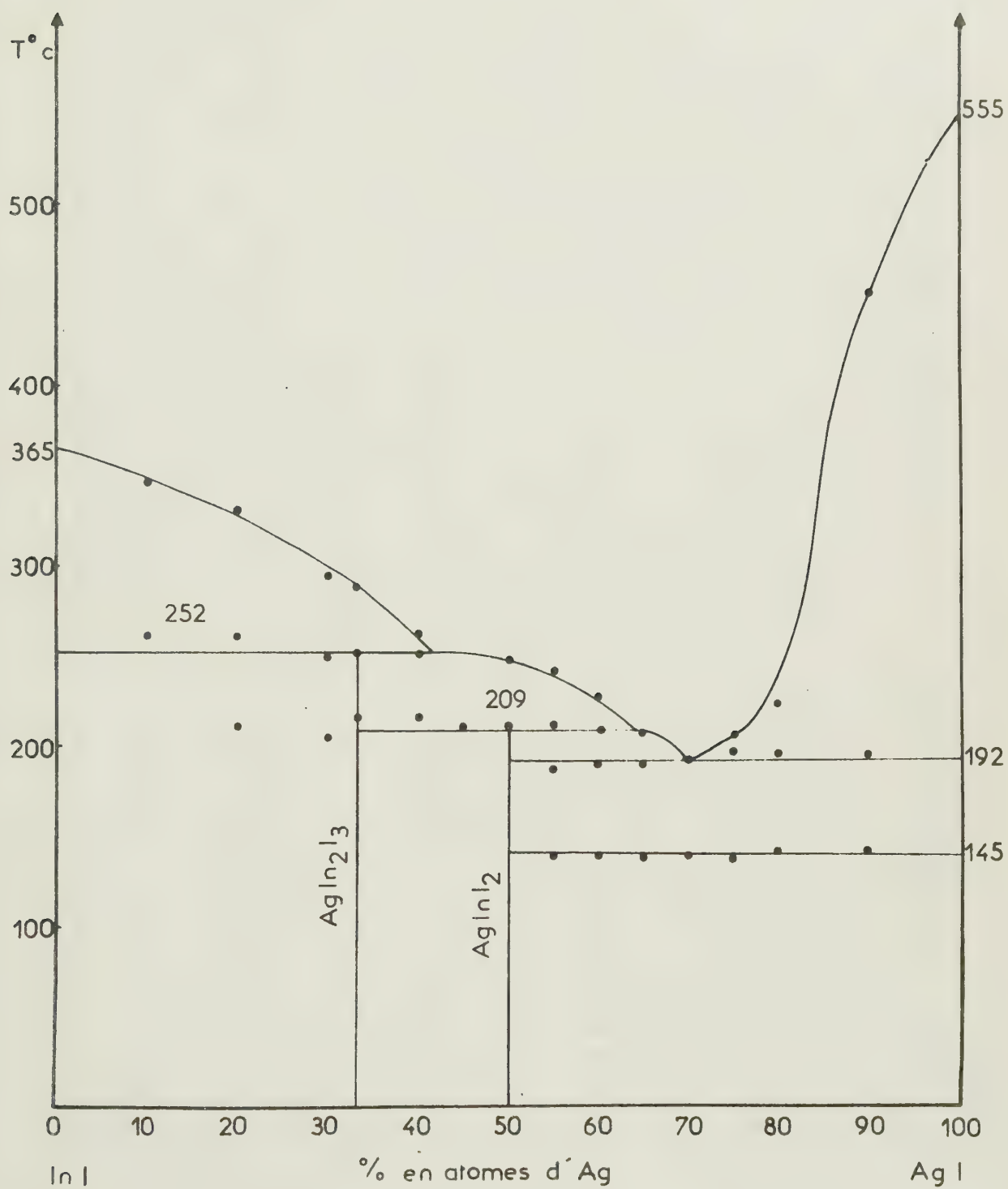


Fig. 16 - Diagramme de phases du système AgI-InI₃ d'après FEDOROV,
DUDAREVA et NOSOVA (29).

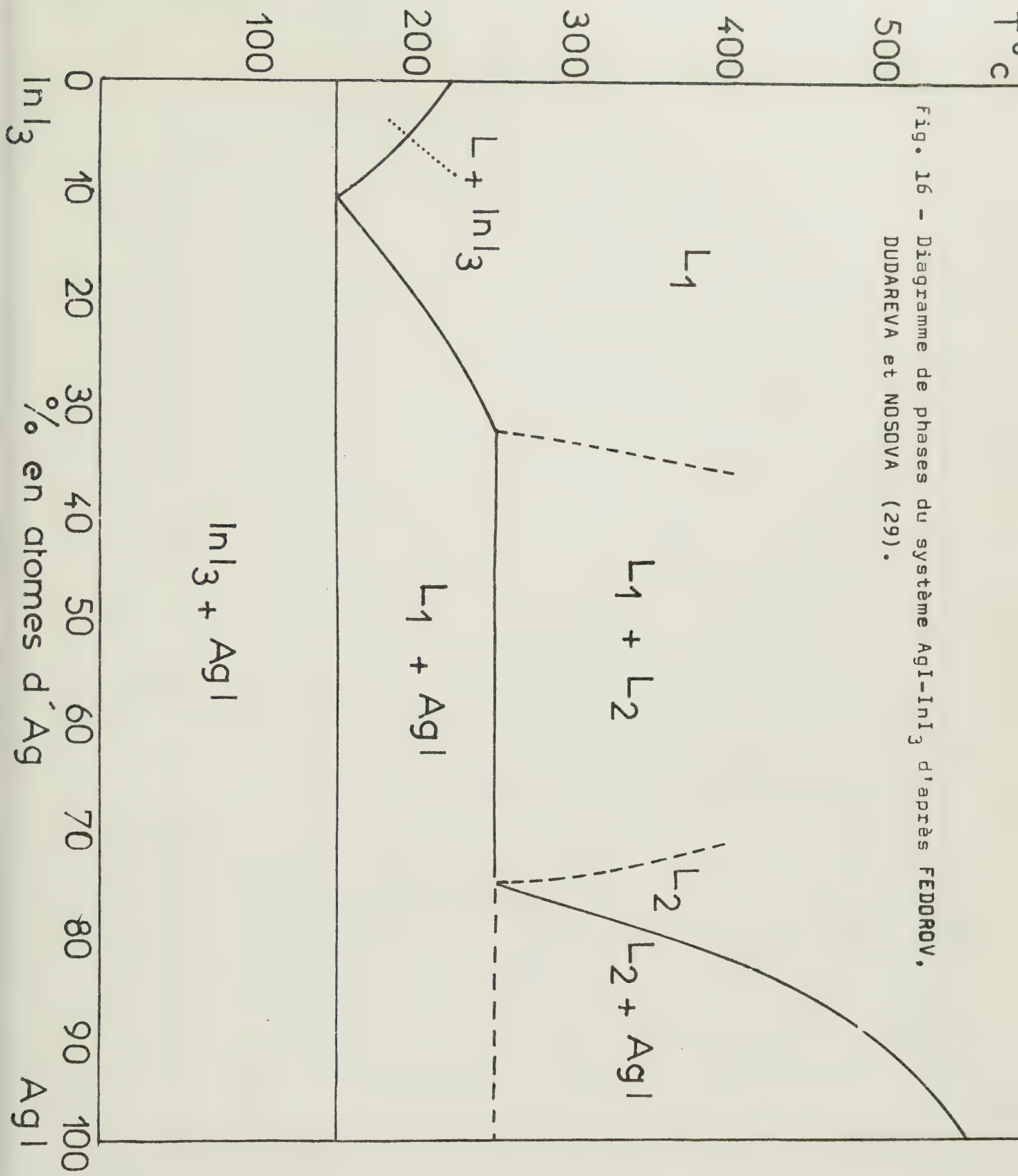


Figure 17

